

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Marie DEBEVER

PREMIERE THESE : Contribution à l'étude de l'effet laser
dans les semiconducteurs.

DEUXIEME THESE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Mars 1968 devant la Commission d'Examen :

M. BOK : Président

MM. FRIEDEL)
AIGRAIN (Examineurs
BENOIT A LA GUILLAUME)

N° d'enregistrement
au CNRS
A.O.2369

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Jean-Marie DEBEVER

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THESE : Contribution à l'étude de l'effet laser
dans les semiconducteurs.

soutenue le 11 Mars 1968 devant la Commission d'Examen :

M. BOK : Président

MM. FRIEDEL)
AIGRAIN (Examineurs
BENOIT A LA GUILLAUME)

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Y. Rocard qui a bien voulu m'accueillir au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

Je remercie Monsieur le Professeur Aigrain pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les fructueuses discussions que j'ai eues avec lui.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Benoît à la Guillaume qui m'a guidé, conseillé et encouragé tout au long de cette étude. Je remercie aussi Monsieur le Professeur Nozières et Monsieur le Professeur Hulin pour l'aide qu'ils m'ont apportée sur le plan théorique et tous mes camarades du groupe des semiconducteurs. Le dispositif expérimental n'aurait pu être réalisé sans l'aide technique de Monsieur Corbel. Enfin, je voudrais aussi remercier Monsieur Besson, de la Société Anonyme des Télécommunications, pour les nombreux échantillons qu'il m'a fournis.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0023

INTRODUCTION

Dès 1956, Pierre Aigrain pensait qu'il était possible d'obtenir l'effet laser dans les semiconducteurs. Ces idées furent reprises quelques années plus tard par différents auteurs, dont N.G. Basov, Krokhin et Popov¹, B. Lax², C. Benoît à la Guillaume et C. Tric³, M. Bernard et Duraffourg⁴, N. Dumke⁵. A la fin de 1962, en mettant en évidence la variation du coefficient d'absorption sous excitation optique de l'InAs^{6,7}, nous avons prouvé que les idées précédentes étaient réalisables et peu après, différents laboratoires américains obtenaient l'effet Laser sur GaAs^{8,9,10,11}, puis sur InAs¹², puis sur tous les composés (III V) à bande interdite directe.

Lorsque nous avons commencé ce travail, à la fin de 1963, la situation était la suivante : seuls les semiconducteurs III V à bande interdite directe présentaient l'effet laser, les porteurs étant injectés par une jonction p-n polarisée dans le sens direct. Les résultats expérimentaux obtenus étaient d'une interprétation difficile, en raison du caractère inhomogène des structures utilisées, et des dopages importants nécessaires à l'obtention des jonctions. En général, les transitions optiques mises en jeu ne correspondaient pas à une recombinaison bande à bande, mais plutôt à une recombinaison bande $\longrightarrow$ niveau d'impureté. Les principaux problèmes qui se posaient pouvaient être classés dans les trois rubriques suivantes :

1) Procédés de pompage.

Parmi les procédés de pompage autres que l'injection par diode, on pouvait à priori retenir l'excitation optique et le bombardement électronique. A l'époque, les sources lumineuses intenses et maniables (lasers GaAs, par exemple) étaient encore rares, et le second procédé, proposé par N.G. Basov en 1963¹³, paraissait le plus séduisant. Encore fallait-il montrer qu'il était susceptible d'un bon rendement et que la distribution des porteurs injectés n'était pas de température trop élevée (bonne thermalisation des porteurs avec le réseau).

2) Saturation des lasers à transition directe.

Une théorie simple¹⁴, basée sur le concept de quasi-niveau de Fermi, rendait compte de l'allure générale des phénomènes observés, en permettait de calculer le gain du système en boucle ouverte en fonction des divers paramètres expérimentaux (excitation, dopage, température, ...), mais n'expliquait pas les effets de saturation responsables, entre autres, du fonctionnement multimode de ces lasers à forte excitation.

3) Autres transitions pouvant conduire à l'effet laser.

P. Aigrain¹⁵ en 1958, C. Benoît à la Guillaume et C. Tric³ en 1961 avaient proposé d'utiliser l'annihilation radiative d'un exciton libre dans le Germanium avec émission d'un phonon LA et Thomas et Hopfield¹⁶ l'annihilation radiative d'excitons liés avec ou sans émission de phonons dans le CdS. Mais les expériences réalisées sur le Germanium s'étaient révélées négatives à cause de la forte absorption par porteurs libres du rayonnement émis, et l'on avait pris l'habitude de penser que seules les transitions directes pouvaient conduire à l'effet laser.

Afin de répondre à quelques unes de ces questions, nous avons mis au point un dispositif de bombardement électronique qui s'est vite révélé comme étant particulièrement bien adapté à l'usage que nous voulions en faire (obtention de fortes densités de porteurs injectés). Nous avons surtout porté notre attention sur l'étude du gain optique, qui ne dépend que du matériau et non de la cavité, et dont les valeurs importantes qu'il peut prendre ($\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$) caractérisent les lasers à semiconducteurs parmi les autres. C'est donc essentiellement sur l'aspect "semiconducteur" plutôt que sur l'aspect "laser" que nous avons fait porter nos efforts.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE ET SUR LA THEORIE DES LASERS A SEMICONDUCTEUR

Le bombardement électronique possède sur le mode de pompage par jonction p-n les avantages suivants :

- Il permet d'étudier des échantillons homogènes, dont le degré de pureté est laissé au choix de l'expérimentateur. D'autre part, il évite les phénomènes secondaires liés au champ électrique élevé existant dans la jonction (par exemple, l'effet Vavilov-Keldysh).
- La région active, située à la surface de l'échantillon, est aisément accessible, ce qui rend possible des expériences plus élaborées (voir CdS).
- La pénétration de l'excitation dans l'échantillon dépend de la tension d'accélération des électrons incidents, et peut donc être ajustée à la valeur optimum.
- La densité de porteurs injectés, qui dépend, entre autres, de la densité de courant et de la tension d'accélération du faisceau excitateur, peut être très importante. Dans le cas d'une jonction p-n, elle est limitée par l'effet Joule dans la résistance série de la diode et de plus, les centres recombinants introduits par le dopage diminuent le rendement radiatif.

Mais il existe aussi des inconvénients : le dispositif expérimental est plus difficile à mettre en oeuvre et le rendement final énergie lumineuse émise/énergie d'excitation est théoriquement plus faible.

Mécanisme de création des porteurs.

L'émission des semiconducteurs excités par bombardement électronique est la

manifestation finale d'une suite de processus complexes, qui ont été étudiés en détail par C.A. Klein¹⁷. Ils peuvent se décomposer en trois phases :

- 1) Pénétration et perte d'énergie des électrons incidents.
- 2) Production et thermalisation de paires électron-trou.
- 3) Recombinaison radiative ou non radiative des paires électron-trou.

C'est évidemment la troisième phase qui nous intéresse ici, mais les deux autres ont leur importance. En effet, la première fixe la répartition des porteurs créés en fonction de la distance à la surface de l'échantillon. D'après (17), une fraction non négligeable de l'énergie incidente est diffusée vers l'arrière et ressort de l'échantillon ("backscattering"). Cette proportion peut atteindre 40 % dans les cas les plus défavorables (faible tension d'accélération, forts numéros atomiques des composants du matériau). Pour les tensions d'accélération que nous utilisons (15 à 25 KeV), l'excitation pénètre dans l'échantillon d'une longueur très faible, de l'ordre de 0,5 μ pour les corps lourds comme InSb. Le phénomène qui régit la distribution des porteurs en profondeur n'est donc pas la loi de perte d'énergie des électrons incidents, mais la longueur de diffusion des porteurs, qui en général est comprise entre 1 et 10 μ . (Elle peut atteindre 100 μ dans le cas de InSb pur). Dans la suite, nous supposerons toujours que la distribution des porteurs injectés est uniforme sur une profondeur de l'ordre de 1 μ . Cette hypothèse, un peu sévère, a des conséquences sur les formes de raie que nous rencontrerons et semble bien vérifiée expérimentalement.

La deuxième phase influe sur le rendement et sur la température finale des distributions hors équilibre d'électrons et de trous créés. En effet, un électron incident perd son énergie soit par ionisation d'électrons situés dans des couches profondes (d'où une émission de rayons X), soit par création de plasmons et d'une cascade de paires électron-trou dont les énergies cinétiques vont en décroissant. Cette décroissance a une limite, car il faut (d'après (17)) à un porteur une énergie minimum $\varepsilon = 2,2 E_G + 1,2 \text{ eV}$ pour ioniser un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cette énergie minimum est imposée par la conservation simultanée de l'énergie et de l'impulsion dans l'ionisation. A ce stade, la thermalisation des porteurs se fait par émission de phonons optiques, ce qui implique

énergie cinétique moyenne à $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{op}}$ ($\hbar \omega_{\text{op}}$ = énergie du phonon optique). Tous les processus précédents sont très rapides (10^{-15} à 10^{-12} s). Ensuite interviennent des processus plus lents, comme l'émission de phonons acoustiques et les interactions entre porteurs. La température finale atteinte (si tant est que les distributions d'électrons et de trous hors équilibre puissent être définies par une température) dépend de la compétition entre ces derniers processus et la recombinaison, radiative ou non. Nous verrons, comme on peut s'y attendre, que les expériences réalisées sur des corps de grande durée de vie conduisent à des distributions de porteurs thermalisées à la température du réseau. Si par contre, la durée de vie des paires électron-trou est courte, il apparaît que la distribution des trous a la température du réseau (grâce à leur masse effective importante), mais que les électrons ont une température qui peut être supérieure.

Le rendement de création des paires électron-trou est à priori limité à environ $\frac{1}{3} (E_{\text{incidente}} - E_{\text{diffusée vers l'arrière}})$. En supposant que 40 % de l'énergie incidente est perdue par "backscattering", il reste 20 % de rendement. C'est nettement plus faible que celui d'une jonction, qui théoriquement vaut 1. Mais, pour peu que le rendement radiatif soit bon, ce rendement théorique est effectivement observé¹⁸, ce qui n'est pas toujours le cas avec les lasers à injection.

Quelques considérations théoriques sur les lasers à semiconducteur.

Le problème a déjà été amplement traité^{19,20} et nous ne donnerons ici qu'une description rapide de la situation théorique. Dans tout ce chapitre, les transitions considérées sont verticales, et correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence. f_c et f_v désignent les probabilités d'occupation d'un électron dans la bande de conduction et dans la bande de valence.

1) Passage de l'absorption à l'émission.

La transition optique correspondant au passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est caractérisée par son coefficient d'absorption $\alpha_o(E)$. Celui-ci est défini en supposant la bande de valence pleine et la

bande de conduction vide. S'il existe en fait des distributions d'électrons et de trous caractérisées par les fonctions $f_c(E)$ et $1 - f_v(E)$, $\alpha_o(E)$ devient $\alpha(E)$

$$\alpha(E) = \alpha_o(E) f_v (1 - f_c)$$

Le passage de l'absorption à l'émission s'obtient par application du principe du bilan détaillé. Soit un semiconducteur en équilibre thermodynamique avec le rayonnement de corps noir à la température T . Dans le mode d'énergie E , l'équilibre se traduit par :

$$\text{Nombre de photons absorbés} = \text{Nombre de photons émis.}$$

D'après la loi de Planck, la densité de photons dans le mode d'énergie E est :

$$n_o = \left[\exp \beta E - 1 \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Par définition du coefficient d'absorption, l'énergie lumineuse absorbée dans une tranche d'épaisseur dx est :

$$dI = I \alpha(E) dx$$

et par unité de temps, en appelant v_g la vitesse de groupe des photons ($v_g = \frac{c}{n}$)

$$\frac{dI}{dt} = I \alpha(E) v_g$$

et en nombre de photons par mode à l'équilibre : $\frac{dn_o}{dt} = n_o \alpha(E) v_g$.

Si $\mathcal{E}_o$ est l'émission dans le mode E à l'équilibre thermodynamique,

$$\mathcal{E}_o = \text{absorption} = \frac{dn_o}{dt} = n_o \alpha(E) v_g = \frac{v_g \alpha(E)}{\exp \beta E - 1} \quad (1)$$

Pour un couple de bandes, $\alpha(E) = \alpha_o(E) f_{ov} (1 - f_{oc})$ et $f_{oc} = \left[1 + \exp \beta (E_e - F) \right]^{-1}$

$$1 - f_{ov} = \left[1 + \exp \beta (F - E_h) \right]^{-1}$$

F : niveau de Fermi à l'équilibre.

L'émission peut aussi s'écrire en tant que processus inverse de l'absorption

$$\mathcal{E}_o = A \alpha_o(E) \underset{\substack{\swarrow \\ \text{destruction} \\ \text{d'un électron}}}{f_{oc}} \underset{\substack{\downarrow \\ \text{destruction} \\ \text{d'un trou}}}{(1 - f_{ov})} \underset{\substack{\searrow \\ \text{création} \\ \text{d'un photon}}}{(1 + n_o)} \quad (2)$$

La comparaison de (1) et de (2) permet d'obtenir le coefficient A. En tenant compte du fait que $n_o = (\exp \beta E - 1)^{-1}$ et que

$$\frac{f_{ov} (1 - f_{oc})}{f_{oc} (1 - f_{ov})} = \exp \beta E, \text{ il vient : } A = v_g.$$

2) Emission hors équilibre.

Le pompage crée des distributions hors équilibre d'électrons de trous, et de photons. De ce fait, f_{oc} , f_{ov} , $n_o(E)$ deviennent f_c , f_v , $n(E)$. Si le temps de thermalisation des populations d'électrons et de trous est faible devant la durée de vie, f_c et f_v peuvent être décrits en régime permanent par l'intermédiaire de quasi niveaux de Fermi

$$f_c = \left[1 + \exp \beta (E_e - F_e) \right]^{-1} \quad 1 - f_v = \left[1 + \exp \beta (F_h - E_h) \right]^{-1}$$

E_e et F_h dépendent du pompage et se calculent en tenant compte du fait qu'on injecte autant d'électrons que de trous. L'émission hors équilibre dans le mode E devient :

$$\mathcal{E}(E) = v_g \alpha_o(E) f_c (1 - f_v) \left[1 + n_i(E) \right] \quad (3)$$

émission émission
spontanée stimulée

Le nombre de photons par mode s'obtient en faisant le bilan des créations et des pertes dans le mode i considéré.

$$\text{Création : - émission spontanée} = v_g \alpha_o(E) f_c (1 - f_v)$$

$$\text{- émission stimulée - absorption par la même transition} =$$

$$\begin{aligned}
&= v_g \alpha_o(E) f_c (1 - f_v) n_i(E) - v_g \alpha_o(E) f_v (1 - f_c) n_i(E) \\
&= v_g \alpha_o(E) (f_c - f_v) n_i(E)
\end{aligned}$$

Les pertes peuvent se mettre sous la forme

$$\frac{n_i(E)}{\tau_i} = n_i(E) \left(\frac{1}{\sigma_i} + \alpha' v_g \right) = n_i(E) v_g (\beta_i + \alpha'(E))$$

τ_i est la durée de vie des photons dans le mode i , $\frac{n_i(E)}{\sigma_i} = v_g \beta_i$ la densité de photons dans le mode i qui sortent du système (réflexion, diffraction) et $\alpha'(E)$ représente l'absorption par des processus autres que la transition considérée, par exemple l'absorption par porteurs libres.

En écrivant que création = pertes, il vient :

$$n_i(E) = \frac{\alpha_o(E) f_c (1 - f_v)}{\beta_i + \alpha'(E) + \alpha_o(E) (f_v - f_c)} \quad (4)$$

Cette valeur reportée dans (3) fournit l'émission du système dans le mode i .

Notons que l'observateur ne voit que ce qui sort du système, c'est à dire :

$$\mathcal{E}_{\text{obs}}(E) = \frac{n_i(E)}{\sigma_i} = v_g \beta_i n_i(E)$$

Conditions d'accrochage.

Nous n'avons jusqu'à présent pas tenu explicitement compte de l'existence de la cavité. Celle-ci s'introduit par l'intermédiaire du terme β_i . En effet, si le facteur de qualité de la cavité est élevé, les photons émis dans les modes de celle-ci ne peuvent sortir et β_i devient très faible. Par contre, en dehors des modes de la cavité, β_i peut être très grand.

L'accrochage sur un mode a lieu lorsque le dénominateur de (4) s'annule, donc pour

$$\beta_i + \alpha'(E) + \alpha_o(E) (f_v - f_c) = 0 \quad (5)$$

c'est à dire :
$$f_c - f_v = \frac{\beta_i + \alpha'(E)}{\alpha_o(E)}$$

Si le facteur de qualité de la cavité est élevé et l'absorption par porteur libre négligeable, $\beta_i + \alpha'(E) \gg 0$ et $f_c = f_v$.

Dans le cas contraire, $f_c > f_v$: on retrouve la classique condition d'inversion de population, et dans la mesure où f_c et f_v peuvent être décrits par des quasi-niveaux de Fermi :

$$\left[1 + \exp \beta(E_e - F_e)\right]^{-1} > \left[1 + \exp \beta(E_h - F_h)\right]^{-1}$$

donc : $E_e - E_h = E < F_e - F_h$

L'accrochage ne peut donc avoir lieu pour les modes d'énergie inférieure à la distance des quasi-niveaux de Fermi⁵.

Il existe des corps, par exemple le Germanium, dans lesquels une condition analogue à (5) et qui tient compte de la nature indirecte de la transition, ne peut jamais être réalisée, car lorsque l'on augmente le pompage, le terme d'absorption par porteurs libres $\alpha'(E)$ croît plus vite que $\alpha_o(E) (f_c - f_v)$.

Nous avons vu précédemment que σ_i est le temps de vol du photon dans le système. Donc $\sigma_i v_g = L$ et β_i a une dépendance en $\frac{1}{L}$. Une cavité courte exige donc un pompage plus important qu'une cavité longue pour satisfaire à l'équation (5) et dans le cas où celui-ci dégénère les deux bandes ($f_c = 1$ et $f_v = 0$) dans le domaine d'énergie considéré, l'accrochage n'aura lieu que si $\alpha_o(E) = \beta_i + \alpha'(E) < \frac{1}{L}$. L'énergie à laquelle apparaît le premier mode croît donc quand L décroît. Cette dépendance a été observée dans le cas de l'antimoniure d'Indium (voir chapitre V).

Validité de l'approximation des quasi-niveaux de Fermi.

Le traitement précédent suffit à comprendre le fonctionnement d'un laser à semiconducteur au voisinage du seuil. Cependant, pour être complet, il faut expliquer comment l'énergie de pompage se répartit dans les différents modes. Il faut expliquer aussi pourquoi en général l'émission est multimodes.

a) Non-uniformité de la distribution des porteurs.

Une première raison est que le rayonnement dans un mode donné n'interagit avec le matériau qu'aux ventres du champ électrique. La desexcitation due à ce mode n'est donc pas uniforme et un second mode peut s'amplifier à une énergie différente. Notons néanmoins que la diffusion des porteurs limite la portée de l'explication précédente.

b) Distorsion de la distribution électronique sur les modes.

Une autre raison nous paraît plus convaincante. Lorsque l'oscillation se déclenche sur un mode, la forte recombinaison due à l'émission stimulée fait chuter la durée de vie des paires électron-trou sur celui-ci. Le temps de perte d'énergie du aux phonons acoustiques étant important pour les électrons, leur population se creuse à l'endroit des modes, comme le montre la figure (1) et

Fonction de distribution
des électrons

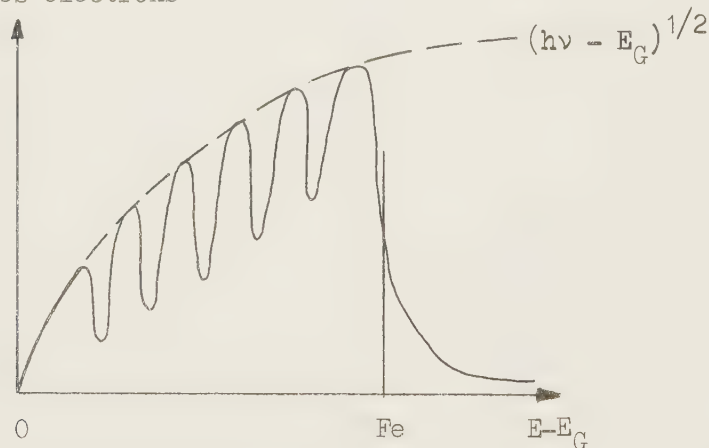


Fig. 1

diffère donc notablement d'une distribution de Fermi-Dirac de quasi-niveau de Fermi F_e . Lorsque la puissance de pompe augmente à partir du seuil, l'émission sur le premier mode se sature et ne limite plus les densités d'électrons et de trous injectés. Les quasi-niveaux de Fermi s'écartant, un second mode peut alors accrocher, etc.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 2 montre l'allure générale du dispositif expérimental. L'échantillon, refroidi par contact, est fixé sur le doigt froid soit d'un cryostat métallique classique permettant de travailler à point fixe (4°K , 20°K , 77°K), soit d'un cryostat à température variable permettant de balayer d'une façon continue la gamme 4°K - 300°K . L'échantillon est maintenu à la masse et la haute tension négative, variable entre - 15 KV et - 25 KV, est appliquée au canon à électrons. Le dispositif électronique lié au canon est lui aussi à la haute tension et pour des raisons évidentes de sécurité, le tout est enfermé dans une boîte isolante, la liaison au secteur se faisant par l'intermédiaire d'un transformateur d'isolement.

1) Excitation.

Le canon à électrons est un modèle simple de type triode fabriqué par la C.S.F.. Le filament en tantale supporte de nombreuses rentrées d'air sans altération. Le filament est chauffé en courant continu régulé réglable de 0 à 10 Amp. Le canon est bloqué pour une tension de Wehnelt de - 100 V par rapport au filament, et à partir de ce point de fonctionnement, il suffit d'appliquer des impulsions positives pour le débloquent. Le faisceau est focalisé par deux bobines magnétiques et déflécté par un système de bobines de type télévision. La haute tension est fournie par un générateur électrostatique de type Sames régulé à 10^{-5} , car les fluctuations de haute tension réagissent sur le diamètre de focalisation du spot d'électrons.

Deux dispositifs sont utilisés pour moduler le Wehnelt. Le premier (Fig. 3A) permet d'obtenir des impulsions longues dont la hauteur, la largeur et

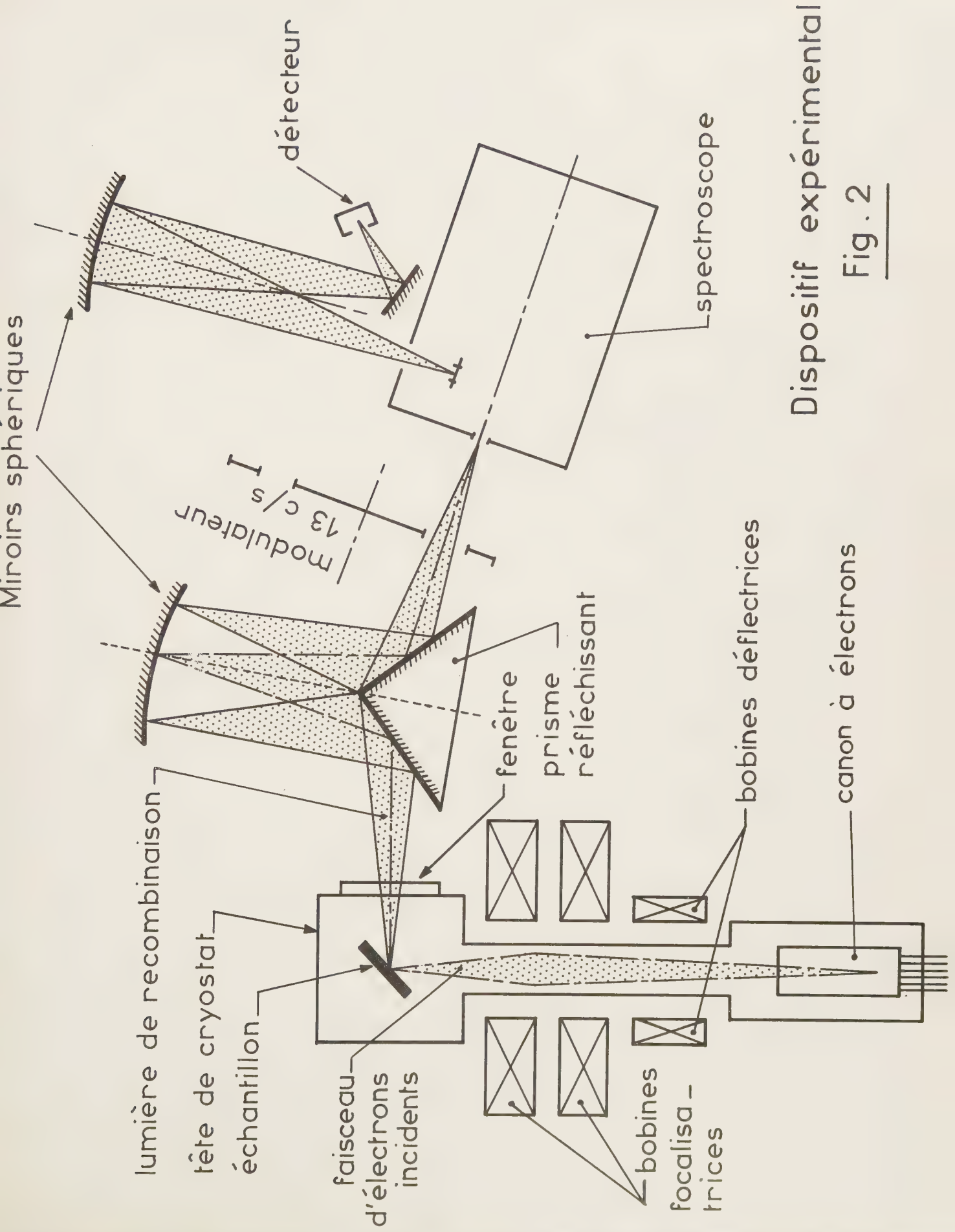
le taux de répétition sont réglables de l'extérieur. Le temps de montée du faisceau d'électrons au niveau de l'échantillon est de 50 ns et le courant maximum 1 mA, car celui-ci est limité par la hauteur de l'impulsion de commande de Wehnelt disponible et pour le débit filament Wehnelt.

Dans le second dispositif (Fig. 3B), l'impulsion de commande du Wehnelt est obtenue par décharge d'une ligne coaxiale chargée sur son impédance caractéristique (50Ω). La décharge est déclenchée par la fermeture d'un relais à Mercure à commande magnétique, de type Clare. La longueur des impulsions est fixée par celle du câble et par commutation, nous pouvons obtenir 1 μ s ou 100 ns. Le temps de montée de l'impulsion de commande est de 0,3 ns et sa hauteur variable entre 0 et 1 000 V. Le taux de répétition limité par l'inertie du relais, ne peut dépasser 300 c/s. L'inconvénient de ce dernier dispositif est que le taux de répétition et la largeur des impulsions ne sont pas réglables de l'extérieur en cours d'expérience, mais l'avantage est qu'il permet d'obtenir au niveau de l'échantillon une impulsion de courant électronique de temps de montée inférieur à 1 ns (celui-ci est mesuré avec une sonde adaptée spéciale), et de forme parfaitement rectangulaire, sans suroscillation. De plus, le Wehnelt étant chargé par 50Ω , le débit filament Wehnelt n'intervient pratiquement plus et il est possible d'obtenir des courants crêtes de 20 mA.

Le diamètre de focalisation à courant élevé est meilleur que 500μ , ce qui permet d'obtenir des densités de courant d'excitation supérieures à 10 Amp/cm^2

2) Détection.

La lumière émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectroscopie par l'intermédiaire d'un miroir sphérique de bonne qualité travaillant au voisinage du centre. Le spectroscopie est un Perkin-Elmer à réseau de résolution 2500 pour une fente d'entrée de 100μ . Le détecteur est suivant les cas une cellule photovoltaïque à InSb refroidie à l'azote liquide (pour l'étude de InSb, InAs, GaSb, Te) ou un photomultiplicateur de type 56AVP (pour l'étude de CdS). La cellule photovoltaïque nous a été fournie par la Société Anonyme des Télécommunications.



Dispositif expérimental

Fig. 2

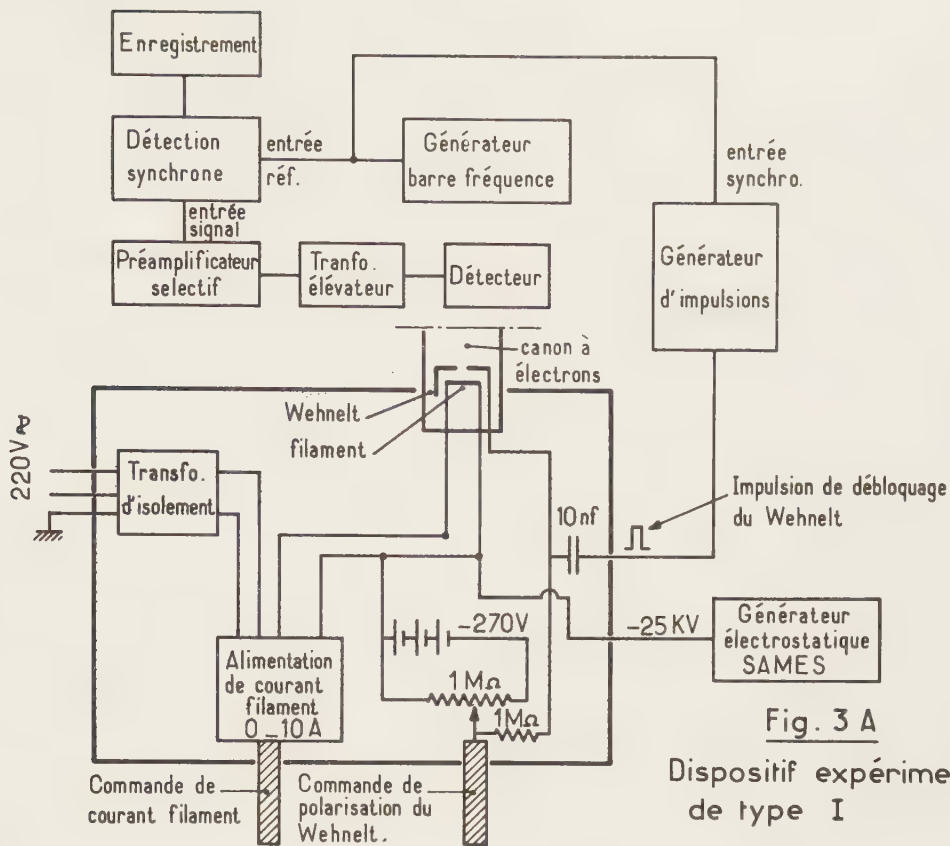


Fig. 3 A

Dispositif expérimental de type I

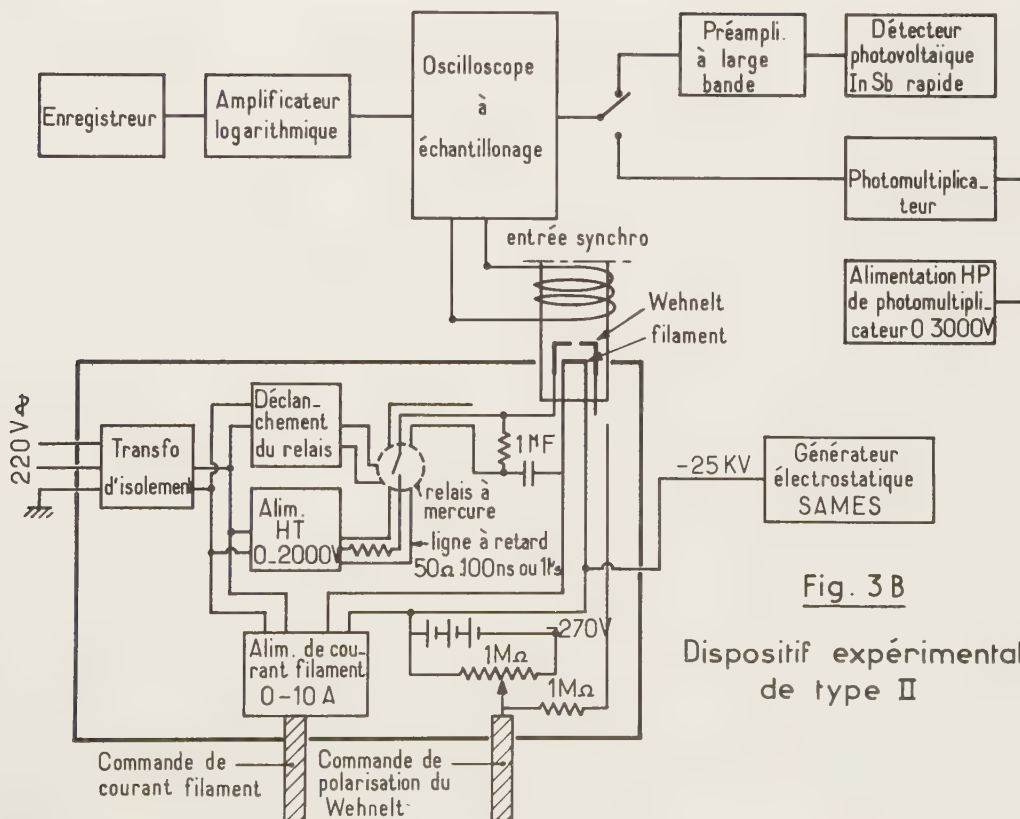


Fig. 3 B

Dispositif expérimental de type II

En liaison avec le dispositif d'excitation de type (I), le signal issu du détecteur est envoyé dans une détection synchrone par l'intermédiaire d'un préamplificateur sélectif et ensuite enregistré. Dans le cas du dispositif d'excitation de type (II), le détecteur est soit un photomultiplicateur de temps de montée < 5 ns, soit une cellule photovoltaïque à InSb de type rapide (petite surface) de temps de montée < 10 ns suivie d'un préamplificateur à large bande. Dans les deux cas, le signal est envoyé sur oscilloscope à échantillonnage. Celui-ci a un temps de montée

$< 0,3$ ns et permet de sortir une tension continue proportionnelle à la tension crête à un instant déterminé après le début de l'impulsion. On obtient ainsi une description "dans le temps" du phénomène à étudier. Cette sortie continue est reliée à l'enregistreur par l'intermédiaire d'un amplificateur logarithmique. Pour neutraliser la dérive de zéro du Sampling, nous modulons le signal à la sortie du cryostat à 13 c/s, le redressement s'effectuant dans l'amplificateur logarithmique.

3) Préparation des échantillons.

Les structures laser sont obtenues par clivage de plaquettes minces préalablement nettoyées chimiquement pour diminuer la recombinaison en surface. Ces plaquettes sont taillées perpendiculairement à un plan de clivage. Les faces qui forment la cavité Pérot-Fabry sont soit les faces clivées, l'attaque par bombardement se faisant sur la face polie, soit l'inverse.

Dans le cas du Tellure ou de CdS, la nature a le bon goût de fournir directement les structures adéquates. En effet, lors de la cristallisation du Tellure, il apparaît des aiguilles creuses de section hexagonale qui forment d'excellents résonateurs. De même, le CdS s'obtient par transport en phase vapeur et les fines plaquettes formées (de 1 à 100 μ) ont un plan de clivage perpendiculaire aux faces, et sont donc directement utilisables. Pour ces deux derniers corps, l'attaque chimique préalable est inutile. Il est d'ailleurs à remarquer que le bombardement électronique a un effet "nettoyant", et que pendant les premières minutes d'expérience, le signal de lumière de recombinaison croît et se stabilise ensuite à sa valeur maximum.

CHAPITRE III

EFFET LASER SUR L'ARSENIURE D'INDIUM ET L'ANTIMONIURE DE GALLIUM

Les expériences réalisées sur ces deux corps ne présentent plus à l'heure actuelle qu'un intérêt documentaire. En effet, c'est sur InAs que nous avons obtenu pour la première fois l'effet laser par bombardement électronique²¹, prouvant ainsi que cette méthode d'excitation était efficace. Quant à GaSb²², il n'avait pas encore présenté l'effet laser, bien que son aptitude à amplifier ait été mise en évidence peu de temps auparavant²³.

Il faut bien avouer que les expériences relatives à ces deux composés n'ont été faites que sur un trop petit nombre d'échantillons, tous de même épaisseur, ce qui ne permet pas de déceler tous les processus pouvant fournir du gain. Les seules structures employées sont des structures "laser", la direction d'observation de la lumière émise étant parallèle à la surface excitée (et donc perpendiculaire aux faces définissant le résonateur). Il s'ensuit qu'à faible excitation, le spectre d'émission spontanée observé est fortement réabsorbé du côté des hautes énergies, où le coefficient d'absorption est toujours important. Cette réabsorption fausse le rapport des intensités des différentes raies et les interprétations qui peuvent en découler. Enfin, nous ne disposons pas encore de cellule photovoltaïque rapide et nous ne possédons donc pas l'évolution "dans le temps" des spectres, mais seulement l'intégration de ceux-ci sur toute la durée de l'impulsion.

1) Arseniure d'Indium.

Nous avons, dans notre diplôme d'Etudes Supérieures mis en évidence le phénomène d'absorption négative dans InAs par injection optique^{6,7}. Depuis, Melngaïlis et Rediker¹² ont obtenu l'effet laser sur ce corps en injectant les porteurs par une

jonction p-n. Aussi avons-nous repris ces expériences en bombardement électronique afin d'obtenir des résultats sur le matériau "propre".

Les échantillons assez purs ($n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) sont excités sur une face horizontale polie, les deux faces verticales formant la cavité étant clivées et distantes de 300μ . Nous utilisons ici le dispositif expérimental de type (I), avec les caractéristiques suivantes : les impulsions de courant électronique sont larges de $1 \mu\text{s}$ et de fréquence de répétition égale à 1000.

L'effet laser est obtenu en augmentant le taux d'injection par l'intermédiaire du courant électronique. Pour des courants inférieurs à $350 \mu\text{A}$ (courant d'électrons dont une certaine partie, environ le quart, est reçue effectivement sur la partie utile de l'échantillon) on obtient la raie intrinsèque (Fig. 4a) dont le maximum est situé à 413 MeV et correspond bien à nos expériences précédentes par injection optique. Vers $350 \mu\text{A}$ (Fig. 4b) cette raie s'affine et son maximum qui se déplace légèrement vers les basses énergies croît supralinéairement en fonction du courant d'excitation, ce qui est caractéristique de la superradiance. Plus au dessus de $350 \mu\text{A}$, les modes longitudinaux apparaissent (Fig. 5). On peut admettre qu'on crée une paire électron-trou par eV et que la valeur utile du courant électronique au voisinage du seuil est $100 \mu\text{A}$. La tension accélératrice étant de 20 KV , ceci est équivalent à un courant de 2 A dans une jonction de même surface, soit $300 \mu \times 300 \mu$. Cette valeur correspond à peu près au seuil donné par Melngaïlis et Rediker¹² qui donnent $0,5 \text{ A}$ pour une surface deux fois plus petite.

Les modes sont sensiblement équidistants de $0,05 \text{ meV}$ et comme $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{2d\bar{n}}$, on obtient $\bar{n} = 4,3$.

$$\bar{n} = n_o - \frac{dn}{d\lambda} \quad \text{et} \quad n_o = 3,4.$$

Ceci laisse supposer que $\frac{dn}{d\lambda}$ est grand et négatif.

La largeur des modes est inférieure à $7,5 \text{ \AA}$, la mesure étant limitée par la résolution du spectroscope.

2) Antimoniure de Gallium.

Les conditions expérimentales sont exactement les mêmes que dans le cas d'InAs. L'échantillon de GaSb assez pur ($p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) est bombardé sur sa face horizontale clivée, les deux faces verticales distantes de 110μ étant polies optiquement.

Les spectres d'émission spontanée obtenus à différentes températures sont représentés Fig. 6. On distingue une raie à haute énergie située à $803,5 \text{ meV}$, un épaulement sur cette raie à 796 meV , et une raie basse énergie à 779 meV . Pour des courants dans le faisceau supérieurs à $300 \mu\text{A}$, la raie haute énergie s'affine (Fig. 7), son maximum se déplace légèrement vers les hautes énergies et croît supralinéairement en fonction du courant d'excitation, puis les modes longitudinaux apparaissent pour un courant de $350 \mu\text{A}$.

La distance entre modes est $0,9 \text{ meV}$, ce qui conduit à $n_o - \frac{dn}{d\lambda} = 6,2$ et comme $n_o = 3,9$ $\frac{dn}{d\lambda} = -2,3$.

Dans une publication précédente²², nous avons interprété la raie haute énergie du spectre d'émission spontanée ($803,5 \text{ meV}$) comme étant due à la recombinaison bande à bande, l'épaulement à 796 meV étant dû à l'annihilation d'un exciton piégé sur une impureté, et la raie basse énergie (779 meV) comme une raie d'impureté. L'effet laser résultait donc, comme dans le cas d'InAs, d'une recombinaison bande à bande. Cette interprétation découlait en fait d'une erreur d'étalonnage qui nous faisait situer la raie haute énergie à 810 meV , soit la valeur admise pour la largeur de la bande interdite.

L'interprétation du spectre n'est donc pas très claire, mais il semble, d'après des expériences qui ont lieu actuellement dans notre laboratoire²⁴, que la raie haute énergie soit due à une impureté acceptrice. La transition qui donne lieu à l'effet laser serait donc dans cette optique une transition bande de conduction $\rightarrow$ niveau d'impureté.

d'intensités
arbitraires

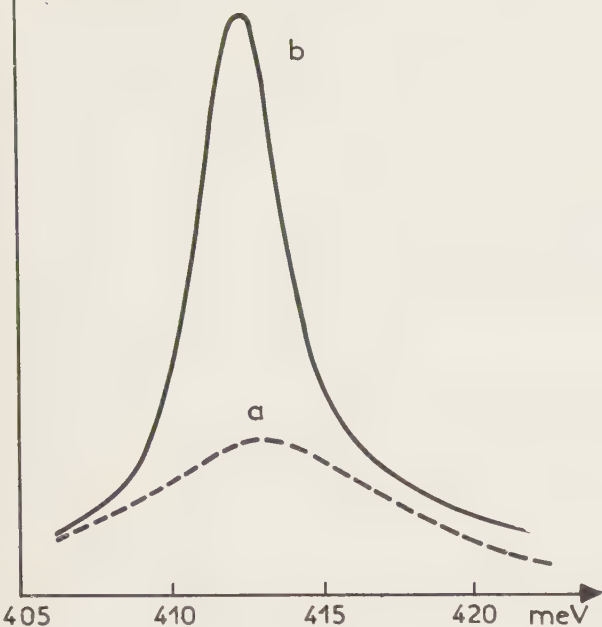


Fig. 4

(a) InAs émission spontanée - 20°K ;
(b) InAs en régime de super-radiance -
 20°K : résolution 500.



Fig. 5

InAs en régime laser - 20°K
résolution 2 500.

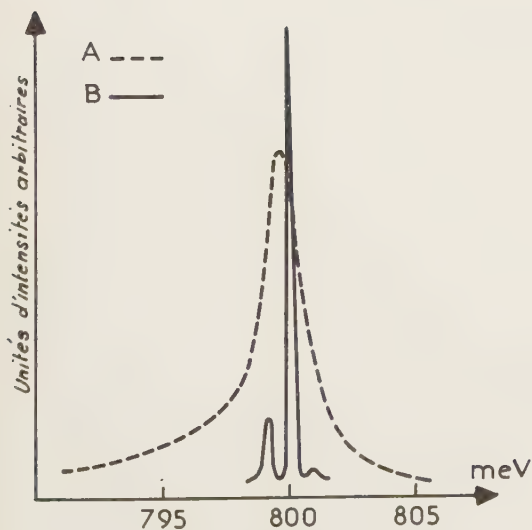


Fig. 7

Emission stimulée de GaSb à 20°K sous
excitation électronique.
(a) superradiance, résolution 2 500 ;
(b) effet laser, résolution 6 000, on observe
trois modes.

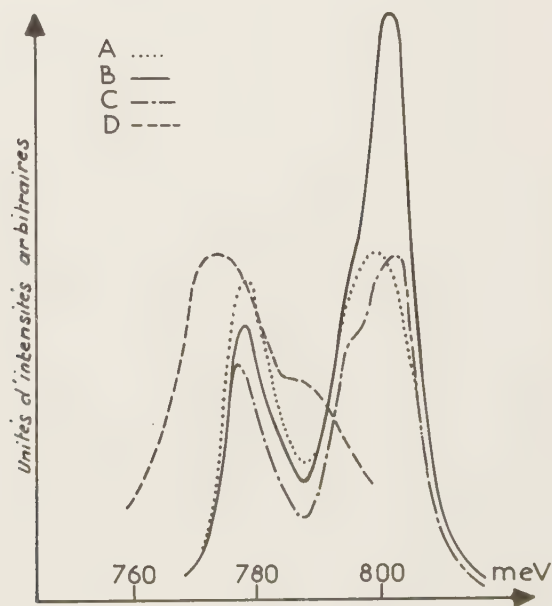


Fig. 6

Emission spontanée de GaSb sous
excitation électronique. (a) 20°K ,
excitation faible ; (b) 20°K , excitation
forte ; (c) 4°K ; (d) 77°K .

CHAPITRE IV

UN CAS SIMPLE : LE TELLURE

Les monocristaux de Tellure que nous avons utilisés nous ont été fournis gracieusement par Mlle Rigaux. La plus grande partie des expériences a porté sur le matériau pur, de caractéristiques suivantes : $p = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et $\mu \approx 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ à 77°K .

Nous avons déjà signalé que lors de la solidification de ce corps, il apparaît de fines aiguilles hexagonales creuses. Ces aiguilles sont d'une haute qualité cristallographique et forment, comme nous le verrons, de remarquables résonateurs.

I - EMISSION SPONTANEE

La première étude de la recombinaison radiative dans le Tellure a été faite dans notre laboratoire grâce au bombardement électronique. En effet, on ne sait pas encore actuellement obtenir de Tellure dopé n, et partant de jonction n-p. Les bombardements électroniques ou optiques sont donc les deux seules méthodes d'excitation possibles.

La lumière émise est polarisée, le champ électrique étant perpendiculaire à l'axe C du cristal ($E \perp C$). Le spectre est constitué d'une seule raie, située le plus souvent à 334 meV à 4°K , mais dont la position peut varier de $\pm 5 \text{ meV}$ pour différentes positions du spot d'excitation sur l'échantillon.

a) Effet d'une contrainte uniaxiale.

L'effet précédent est attribué à des contraintes pour les raisons suivantes :

- Lorsque l'échantillon est traité chimiquement et que l'attaque se prolonge assez longtemps pour enlever une couche superficielle d'environ $100\text{ }\mu$ d'épaisseur, la fluctuation en énergie de la position de la raie est fortement réduite.

- Nous avons étudié l'effet d'une contrainte uniaxiale sur le spectre d'émission spontanée et stimulée du Tellure, à basse température ($\sim 30^\circ\text{K}$). Pour une contrainte parallèle à l'axe C, nous obtenons un déplacement linéaire de la raie vers les hautes énergies avec un coefficient de pression de $1,5 \cdot 10^{-5}\text{ eV/atm}$. Une contrainte uniaxiale appliquée suivant l'une ou l'autre des deux directions cristallographiques perpendiculaires à l'axe C déplace la raie d'émission vers les basses énergies avec un coefficient de pression de $-1,5 \cdot 10^{-5}\text{ eV/atm}$. Pour une pression de 2000 atm, nous avons obtenu un déplacement de 30 meV, soit presque 10 % de la largeur de la bande interdite.

Ces chiffres expliquent l'extrême sensibilité de ce corps à toutes les contraintes parasites. Celles-ci ne sont pas dramatiques en absorption, car les variations locales des propriétés optiques du matériau sont moyennées sur une grande épaisseur, mais par contre perturbent beaucoup la recombinaison radiative, qui ne met en jeu qu'une couche superficielle de quelques μ .

b) Largeur de raie en fonction de la température.

Après une attaque chimique convenable, les résultats sont donc beaucoup plus reproductibles et il est possible de déterminer la position de la raie à $\pm 0,5\text{ meV}$. La figure 8 montre le spectre d'émission spontanée à 20°K , 77°K et 290°K . La largeur à mi-hauteur de la raie est d'environ 1,3 kT. Cette valeur est en bon accord avec l'hypothèse d'une transition verticale permise et il est facile de calculer la forme de raie correspondante.

Appelons E_e l'énergie des électrons dans la bande de conduction.

E_h l'énergie des trous dans la bande de valence.

$$E_e = E_G + \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \quad E_h = - \frac{\hbar^2}{2m} K^2$$

Si $h\nu$ est l'énergie du photon émis : $h\nu = E_e - E_h = E_G + \frac{\hbar^2}{2\mu} K^2$

avec
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} .$$

Donc
$$E_e = E_G + \frac{\mu}{m_e} (h\nu - E_G) \quad \text{et} \quad E_h = - \frac{\mu}{m_h} (h\nu - E_G)$$

Dans le cas d'un élément de matrice optique constant, la forme de raie d'émission spontanée s'écrit :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 \int d^3\vec{K} f_c (1 - f_v) \delta(h\nu - E_e + E_h)$$

et si le semiconducteur est non dégénéré :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 (h\nu - E_G)^{1/2} \exp - \left(\frac{h\nu}{kT} \right)$$

Cette forme de raie correspond bien à celle de la Fig. 8, mais la valeur de la largeur à mi-hauteur est de 1,8 kT. La largeur expérimentale plus faible (1,3 kT) peut s'expliquer en tenant compte de l'attraction électrostatique de l'électron et du trou (exciton)²⁵. La réabsorption du spectre par l'échantillon peut également, si la longueur de diffusion des porteurs est grande, provoquer un rétrécissement de la raie.

La figure 8 donne aussi la largeur de la bande interdite en fonction de la température. Nous avons porté en 1 la position en énergie du maximum de la raie, $E_{\max}$, en 2 la position de son démarrage et en 3 la quantité $E_{\max} - \frac{1}{2} kT$. Pour obtenir la largeur de la bande interdite, il faut ajouter à 3 l'énergie de liaison de l'exciton. Celle-ci est de $1,3 \pm 0,2$ meV d'après²⁶. On voit que la largeur de la bande interdite augmente pour $T < 100^\circ\text{K}$ environ, puis diminue pour les valeurs supérieures de la température, en accord avec des résultats d'absorption non publiés par Mlle Rigaux.

La valeur trouvée à 4°K est de 334 ± 1 meV. Cette valeur recoupe celle obtenue dans²⁶ par extrapolation à champ nul des pics de magnéto-absorption sur la transition E//C qui est verticale interdite. La forme de la raie d'émission et du seuil d'absorption²⁷ prouve que la transition $E \perp C$ est verticale permise. On peut donc conclure que les transitions $E \perp C$ et E//C correspondent au même couple de

bandes. Ce fait est confirmé par les expériences récentes de Mlle Rigaux sur la magnéto-absorption de Te en polarisation $E \perp C$.

c) Excitation optique.

Le rapport $\delta_{\text{opt}}/\delta_{\text{électr}}$ du signal obtenu par excitation optique et par bombardement électronique est beaucoup plus faible pour Te que pour un composé III V, les conditions expérimentales étant égales par ailleurs. Ceci est dû à l'importance de la recombinaison en surface, qui joue plus sur δ_{opt} que sur $\delta_{\text{électr}}$ car l'excitation pénètre moins profondément dans le premier cas que dans l'autre. En fait, nous n'avons pu observer la photoluminescence qu'en excitant avec un laser GaAs. Les deux méthodes de pompage conduisent à des résultats comparables quant aux formes de raies spontanées.

d) Cas du Tellure dopé.

Un élargissement notable du spectre est observé pour $P > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 9). Avec les notations utilisées précédemment, il est facile de calculer la forme de raie d'émission spontanée dans le cas où les trous sont dégénérés.

En effet :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 \int d^3 \vec{K} f_c (1 - f_o) \delta(h\nu - E_e + E_h)$$

avec maintenant $1 - f_v = \frac{1}{1 + \exp \left[\beta (F - E_h) \right]}$

F est le niveau de Fermi défini par : $F = 35 \cdot 10^{-16} p^{2/3} \frac{m_o}{m_h}$ en eV.

Il vient alors :

$$P(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \exp \left\{ - \beta (h\nu - E_G) \frac{m_h}{m_e + m_h} \right\} \times (1 - f_v)$$

Dans le cas d'une forte dégénérescence, $1 - f_v = 1$ dans l'intervalle utile de variation de $h\nu$ et

$$P(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \exp \left\{ - \beta \frac{m_h}{m_e + m_h} (h\nu - E_G) \right\}$$

$\beta = \frac{1}{kT}$. La forme de raie devrait donc avoir la même allure que celle correspondant au corps pur. La comparaison des figures 8 et 9 montre qu'il n'en n'est rien.

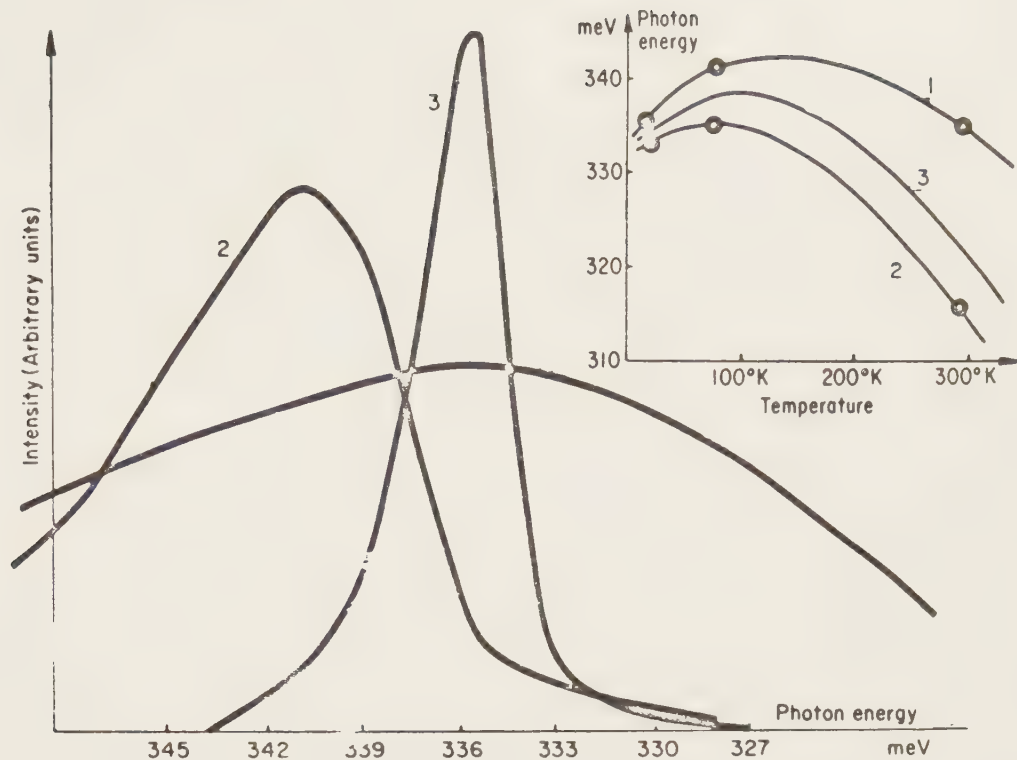


Fig. 8 Emission spontanée du Tellure pur. (1) 290°K, (2) 77°K, (3) 20°K. La petite figure donne la variation de l'énergie de la bande interdite avec la température. (Voir texte).

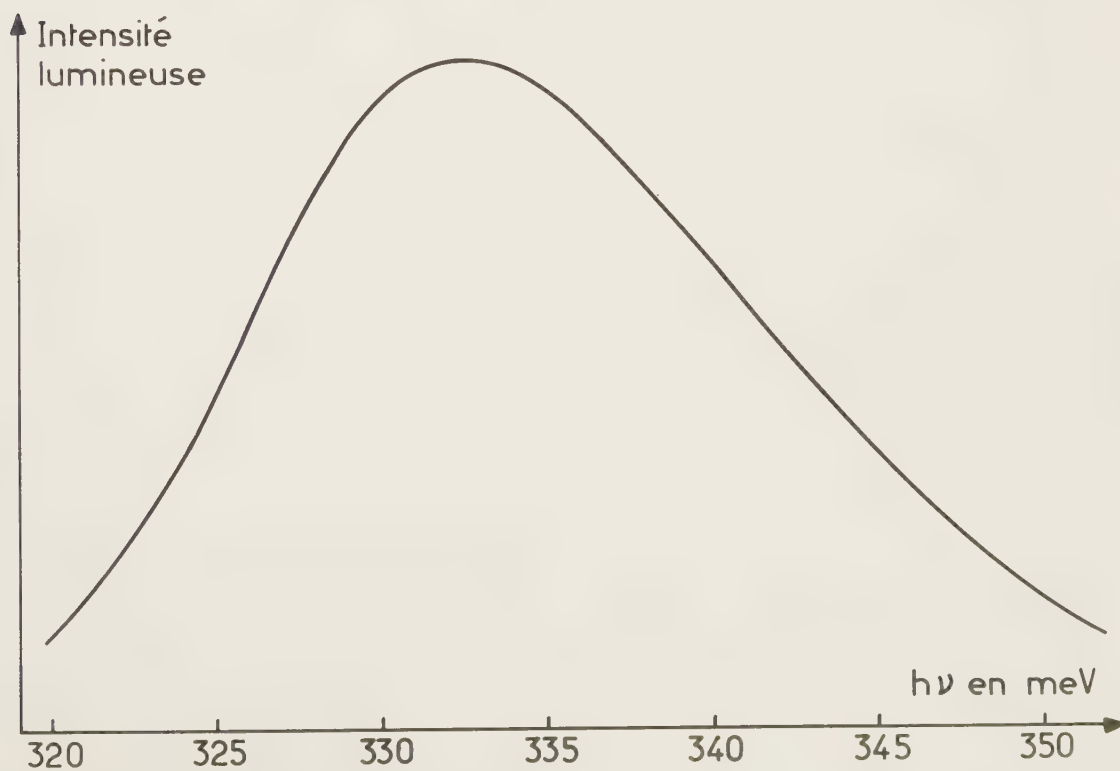


Fig. 9 Emission spontanée du Tellure dopé. $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Il faut donc, comme il est courant dans le cas des semiconducteurs fortement dopés^{19,28}, renoncer à l'hypothèse des transitions verticales. On suppose alors que dans la recombinaison d'un électron et d'un trou de $\vec{k}$ différents, l'impulsion initiale est cédée au réseau par choc sur les centres d'impureté. La forme de raie obtenue en supposant que l'élément matrice optique $A(k_e, k_h)$ ne dépend ni de l'impulsion de l'électron, ni de l'impulsion du trou s'écrit donc :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 \int d^3 \vec{k}_e \int d^3 \vec{k}_h \exp(-\beta E_e) \frac{1}{1 + \exp(\beta(F - E_h))} \delta(h\nu - E_e + E_h)$$

Le calcul ne s'effectue pas exactement, mais il est facile de voir qu'à température nulle, la largeur de la raie est égale à F . Connaissant donc F et p , il est possible de calculer $\frac{m_h}{m_o}$. On trouve $m_h = 0,15 m_o$, valeur en bon accord avec celle trouvée par la magnéto-absorption ($0,113 m_o$).

II - EMISSION STIMULEE

La figure 10 représente les différents types de structure que nous avons utilisés. Les structures (a) et (b) sont de type Fabry-Pérot classique ; les faces formant cavité étant soit polies et traitées chimiquement (Dénomination P.E.), soit clivées (Dénomination C). La structure (C) a la forme d'un batonnet de section droite triangulaire, la lumière pouvant s'amplifier sur les trajets indiqués par (C_1) et (C_2) . La structure (d) est une fine aiguille hexagonale creuse non traitée chimiquement, (d_1) et (d_2) indiquant les positions relatives de l'axe de l'aiguille et du faisceau d'électrons incidents. Dans le cas (d_1) , l'aiguille est excitée sur une face latérale du prisme à base hexagonale et dans le cas (d_2) , l'aiguille est pompée sur sa section droite.

a) Position des modes et seuil.

Toutes les structures essayées conduisent facilement à l'effet laser. Celles-ci ayant au moins une face non traitée chimiquement, nous observons de larges effets dus aux contraintes et obtenus des modes dans la gamme 320-345 meV, gamme qui peut être étendue par application d'une pression uniaxiale. Il n'est donc

pas possible d'attendre beaucoup d'informations de la position en énergie de ces modes. Néanmoins, à partir des résultats obtenus à basse excitation sur des échantillons traités, on peut conclure que l'effet laser est induit par la transition bande à bande.

A 4°K , le courant de seuil est de l'ordre de $50\text{ }\mu\text{A}$ sur les structures du type (a), ce qui correspond à une densité de courant d'excitation de 50 mA/cm^2 . Nous avons spécialement étudié les aiguilles excitées dans la géométrie (d_2). Celles d'un $\varnothing$ de $100\text{ }\mu$ ont un seuil de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{A}$, et le spectre émis par l'une d'elles est représenté Fig. 11. La séparation entre modes conduit à une longueur de résonance d'environ $300\text{ }\mu$ (en prenant $n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} = 4$), ce qui correspond à des modes tournant autour de l'hexagone. De tels modes peuvent exister dans la géométrie (d_2) puisque toute la section droite est pompée. De plus, grâce aux réflexions totales de la lumière sur les faces internes de l'aiguille, le facteur de qualité de la cavité pour ces modes est excellent et le système ne rayonne vers l'extérieur que par les défauts de surface. Mais on obtient des résultats semblables en se plaçant en géométrie (d_1) et dans ce cas, la moitié de l'aiguille seulement étant pompée, la lumière ne peut suivre un chemin fermé circulant autour de l'hexagone, à cause de la forte réabsorption due à la partie non excitée de l'échantillon.

Il est possible d'expliquer ce fait de la façon suivante : supposons qu'il existe sur l'aiguille des zones légèrement contraintes, par exemple au raccordement des faces du prisme hexagonal. Ces zones émettront de la lumière d'énergie légèrement inférieure à celle de la bande interdite. Elle sera donc peu absorbée et pourra parcourir la périphérie de l'échantillon. Une propagation semblable a été observée par Nicoll²⁹ sur le CdS.

Le courant de seuil ne change pas de 4°K à 20°K , mais croît d'un ordre de grandeur à 77°K .

b) Effets dans le temps.

Nous avons étudié la forme de l'impulsion lumineuse en utilisant le dispositif expérimental de type II et un détecteur photovoltaïque InSb rapide. Le temps

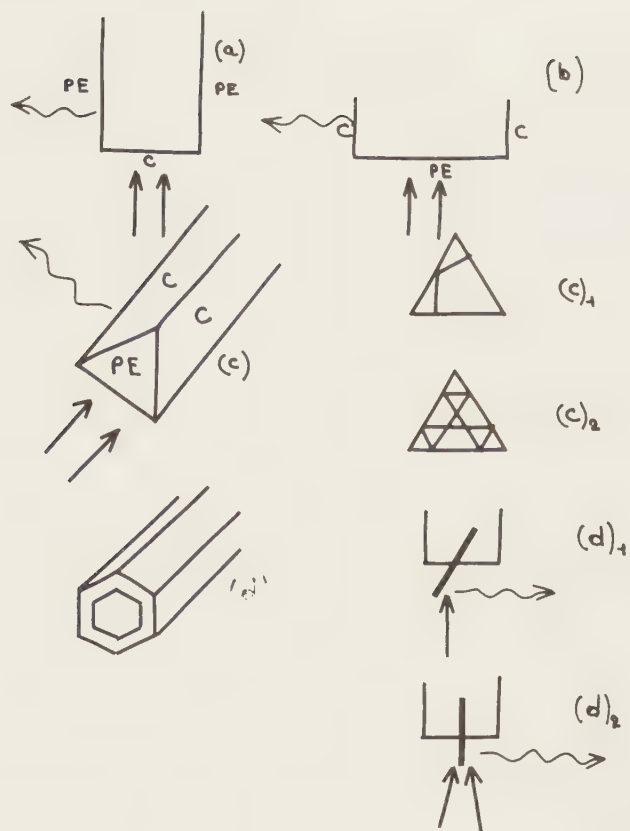


Fig. 10 Différents types d'échantillons utilisés (Voir texte).



Fig. 11 Emission laser d'une aiguille hexagonale de Tellure à 4°K.

de montée de l'émission spontanée, qui mesure la durée de vie des paires électron-trou, est de l'ordre d'une microseconde, puis l'impulsion lumineuse présente un palier bien plat. L'émission laser ne présente aucune évolution dans le temps. En particulier, quelle que soit l'excitation, l'effet laser a lieu pendant toute la durée de l'impulsion. Ceci prouve que les porteurs sont bien thermalisés avec le réseau, ce qui est normal étant donné la grande durée de vie trouvée.

Mentionnons pour terminer que M. Laurant a réussi, dans notre laboratoire, à obtenir l'effet laser sur le Tellure par excitation optique³⁰.

En résumé, le Tellure est un corps dans lequel la théorie développée au chapitre II s'applique particulièrement bien.

CHAPITRE V

UN CAS MOINS SIMPLE : L'ANTIMONIURE D'INDIUM

1) Introduction.

L'antimoniure d'Indium, que l'on sait préparer très pur, est l'un des semiconducteurs III V les plus intéressants du point de vue de la recombinaison radiative, en raison de la faible valeur de la masse effective des électrons ($0,013 m_0$) et de la bande interdite. L'émission spontanée obtenue par injection optique a été étudiée d'une façon très détaillée, en particulier par Benoît à la Guillaume et Lavallard²⁵ et Mooradian et Fan³¹.

M. Lavallard a en particulier mis en évidence dans le spectre de recombinaison l'existence d'une raie bande à bande située à 234,5 meV à 4°K et d'une raie due à la recombinaison d'un électron de conduction sur un niveau accepteur dont l'énergie d'ionisation est de 8 meV. Ses expériences montrent en outre qu'il existe des effets dus aux électrons chauds dans la limite des faibles excitations, effets qui se traduisent par une modification de la forme de la raie intrinsèque.

Structure de bande.

- Bande de conduction : les surfaces d'énergie sont sphériques, la masse effective des électrons est de $0,013 m_0$ en bas de bande et augmente lorsqu'on s'éloigne du minimum.

- Bande de valence : la structure de la bande de valence a été calculée par Kane³² dans le cadre de l'approximation $\vec{K} \cdot \vec{p}$, en tenant compte du couplage spin-orbite. L'absence de centre d'inversion dans le cristal se traduit par l'apparition d'un terme linéaire en $\vec{K}$ dans l'énergie $E_v(\vec{K})$ des électrons de valence, et il

s'ensuit que la bande de valence a la forme indiquée sur la figure 12.

La contribution due aux transitions sur les trous légers est faible devant celle due aux trous lourds, et nous la négligerons toujours par la suite. La masse de densité d'état des trous lourds est de $0,4 m_0$. Le paramètre ϵ_0 , qui est une conséquence de l'existence du terme linéaire en $\vec{k}$, n'est pas connu avec précision, mais un ordre de grandeur en est donné par les expériences de Bagguley et Robinson³³ sur la résonance cyclotron des trous dans InSb à basse température : $\epsilon_0 \simeq 0,5 \text{ meV}$.

La largeur de la bande interdite, déterminée à 4°K de façon précise par extrapolation à champ nul des pics de magnéto-absorption³⁴ est de $235,7 \text{ meV}$. Cette faible largeur de bande conduit à une obtention de l'effet laser plus aisée que sur les autres semiconducteurs III V pour les raisons suivantes :

- L'augmentation de la longueur d'onde de l'émission diminue l'influence des imperfections géométriques de la cavité et augmente le rapport de la probabilité d'émission induite à la probabilité d'émission spontanée, qui varie comme λ^3 .

- Pour une même puissance excitatrice, le nombre de paires électron-trou créées sera plus important. De plus, la faible valeur de la masse effective de la bande de conduction favorise l'obtention de l'inversion de population.

Notons en fin que contrairement au cas du Tellure, les contraintes n'agissent que fort peu sur la position de la raie intrinsèque³⁵, et que les résultats obtenus sont parfaitement reproductibles.

2) Emission spontanée.

L'excitation par bombardement électronique fournit comme l'excitation optique une raie d'émission spontanée située à $234,5 \text{ meV}$ dans le matériau pur ($n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) à 4°K . Mais même dans la limite des basses excitations, cette raie est plus large et pour l'expliquer par une transition bande à bande verticale permise, il est nécessaire d'introduire une distribution de Boltzman des électrons de température supérieure à celle du réseau. En effet, dans ce cas la forme de raie s'écrit (en négligeant la réabsorption) :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 \int d^3 \vec{K} \exp \left(- \left(\frac{E_e}{kT} \right) \right) \exp \left(- \left(\frac{E_h}{kT} \right) \right) \delta (h\nu - E_G - \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu})$$

C'est à dire :

$$P(h\nu) \propto |A|^2 (h\nu - E_G)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{1}{K} \left[\frac{E_G}{T_e} + \frac{h\nu - E_G}{m_e + m_h} \left(\frac{m_h}{T_e} + \frac{m_e}{T_h} \right) \right] \right\}$$

T_e est la température de la distribution des électrons, T_h celle des trous. Nous supposons ici que les trous, à cause de leur grande masse, échangent plus d'énergie que les électrons avec le réseau et que $T_h = T$. Le terme $\frac{m_e}{T}$ est négligeable devant $\frac{m_h}{T_e}$ et $\frac{m_h}{m_e + m_h} \simeq 1$. Il vient alors :

$$P(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \exp \left(- \frac{h\nu - E_G}{kT_e} \right)$$

La comparaison avec l'expérience conduit à $T_e \simeq 16^\circ K$, lorsque l'échantillon est refroidi à $4^\circ K$. Ceci montre, contrairement à l'opinion de M. Yu M. Popov³⁶, que certes l'excitation par bombardement électronique chauffe les porteurs, mais pas au point de limiter sérieusement l'obtention de l'inversion de population.

En plus de la raie intrinsèque située à 234,5 meV, nous observons aussi dans certains cas la transition bande de conduction $\rightarrow$ niveau accepteur. Cette raie existe toujours à basse excitation avec des échantillons dopés n, mais dès que le niveau de Fermi des électrons entre de plus de 8 meV dans la bande de conduction, les deux raies se recouvrent. Il est donc difficile d'obtenir la forme de la raie intrinsèque pour des dopages supérieurs à $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ³⁷.

3) Emission stimulée.

Le résultat le plus marquant est la large gamme d'énergie dans laquelle il est possible d'obtenir des modes en faisant varier les conditions expérimentales : dopage, excitation, température, et surtout longueur de la cavité.

En conservant les notations de la figure 10, les échantillons utilisés sont de type (a) (longueur 100 à 150 μ entre faces résonantes), de type (b)

(longueur 0,25 à 2 mm) ou de type (c). Pour ce dernier, on peut déduire d'après la séparation des modes que ceux-ci sont de type (c_1).

Le tableau I donne une vue d'ensemble de la position des modes en fonction des diverses conditions expérimentales, à 4°K. La position individuelle de ces modes (modes axiaux successifs de la cavité) n'a pas été indiquée.

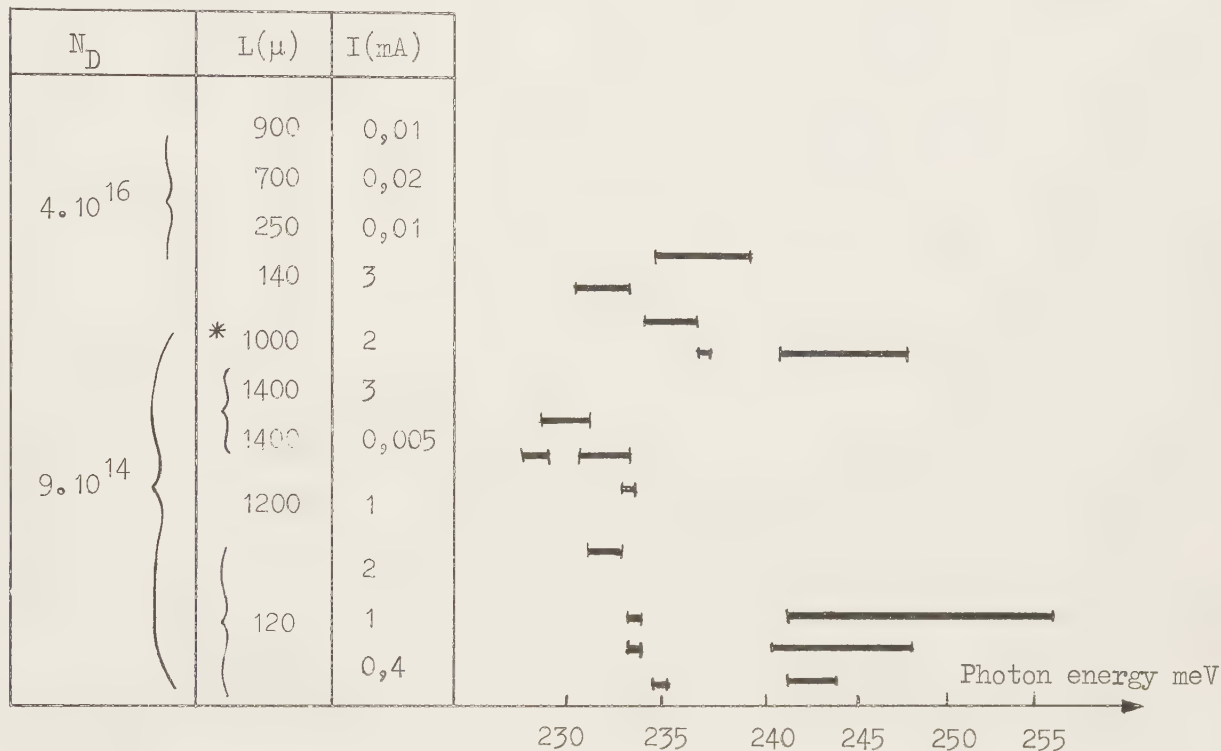


Tableau I : Résumé de la position des modes dans InSb à 4°K pour différentes valeurs du dopage N_D , de la longueur L de la cavité et du courant I dans le faisceau. L'astérisque signifie un échantillon de type c_1 . Les modes situés vers 228 meV (échantillon dopé à $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $L = 1,4 \text{ mm}$, $I = 3 \text{ mA}$) correspondent à une transition bande de conduction - niveau accepteur.

a) Influence de la longueur de la cavité.

C'est le paramètre essentiel, puisque le gain nécessaire pour obtenir l'oscillation varie comme L^{-1} ³⁸. La position en énergie du premier mode au seuil croît quand L décroît.

Cas de L grand.

Dans les échantillons purs ou faiblement dopés ($n = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) et pour $L = 1 \text{ mm}$, les modes apparaissent entre 230 et 233 meV (Fig. 13), c'est à dire plusieurs meV

sous le pic d'émission spontanée (234,5 meV) et l'énergie de la bande interdite (235,7 meV). Nous pensons que ces modes correspondent à une transition entre une queue de densité d'états de la bande de conduction et la bande de valence. Cette interprétation est en accord avec des résultats non publiés de C. Tric, qui a observé, dans une expérience de variation du coefficient d'absorption sous excitation optique, qu'une diminution de α a lieu plusieurs meV sous l'énergie de la bande interdite. Ainsi, la position du mode de plus basse énergie est à plus basse énergie dans le cas de InSb dopé (230 meV pour $n = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) que pur (232 meV pour $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), toutes les autres conditions expérimentales étant identiques.

Cas de L faible.

Quand L décroît, la position des modes au seuil d'oscillation se déplace vers les hautes énergies, comme le montre le tableau ci-dessus pour la série d'échantillons dopés à $4 \cdot 10^{16}$. Pour ce dopage, il est difficile de distinguer entre les transitions électron-accepteur et électron-trou. Dans le cas des cavités courtes ($100 \mu < L < 150 \mu$), le spectre typique obtenu est représenté Fig. 14. Il consiste en un pic unique au voisinage de E_G , et une série de modes situés à plus haute énergie, le seuil correspondant à l'apparition des deux parties du spectre étant pratiquement le même. Nous avons tout d'abord essayé d'expliquer ce phénomène par l'existence d'une courbe de gain à deux bosses due à la structure de la bande de valence. Mais si le gain est important à 233 meV et à 250 meV, il est impossible de comprendre pourquoi il ne l'est pas entre ces deux valeurs (le gain doit être important pour pouvoir compenser les pertes sur la faible longueur d'amplification L). Une analyse plus sérieuse des conditions expérimentales, en particulier l'étude de la directivité spatiale du rayonnement émis, amène aux conclusions suivantes Fig. 15.

Le faisceau d'électrons incidents déborde sur les faces latérales de la cavité. Ainsi la face EF reçoit la plus grande partie de l'excitation et rayonne la lumière laser dans la direction A, mais les faces CE et DF en reçoivent un peu. Or comme nous le verrons plus loin, le seuil sur les cavités de grande longueur est très faible et l'amplification sur un seul passage (DF) produit une impulsion lumineuse importante du fait de la grande longueur d'amplification, et émise dans la direction B. Une certaine proportion de cette lumière est diffractée dans la

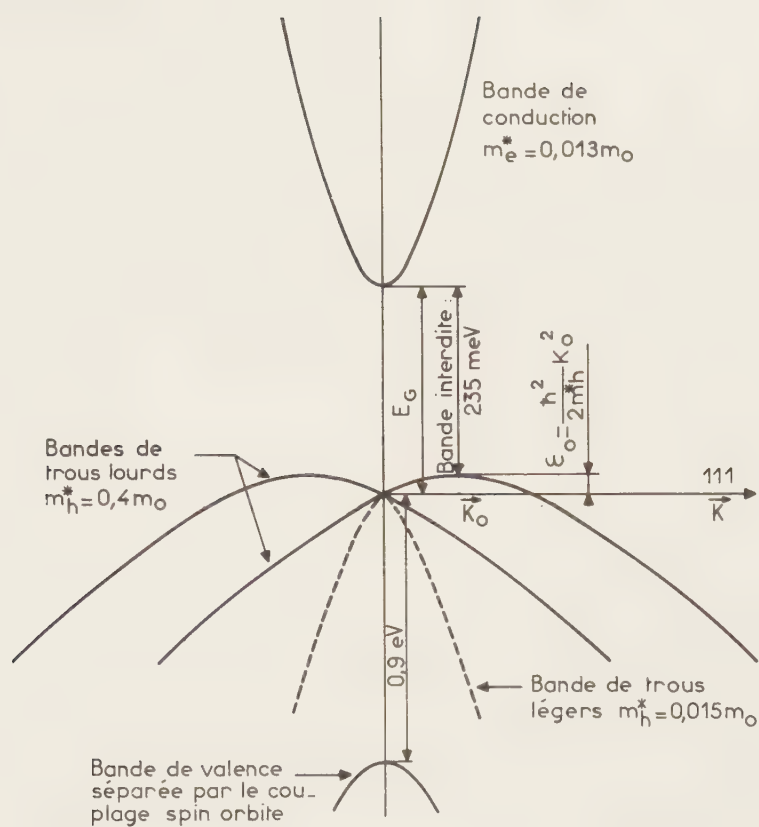


Fig. 12 Structure de Bande de InSb.



Fig. 13 Emission laser à 4°K d'un échantillon de InSb de dopage $n = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. $L = 1,4 \text{ mm}$, $I = 80 \mu\text{A}$. Résolution 6 000.

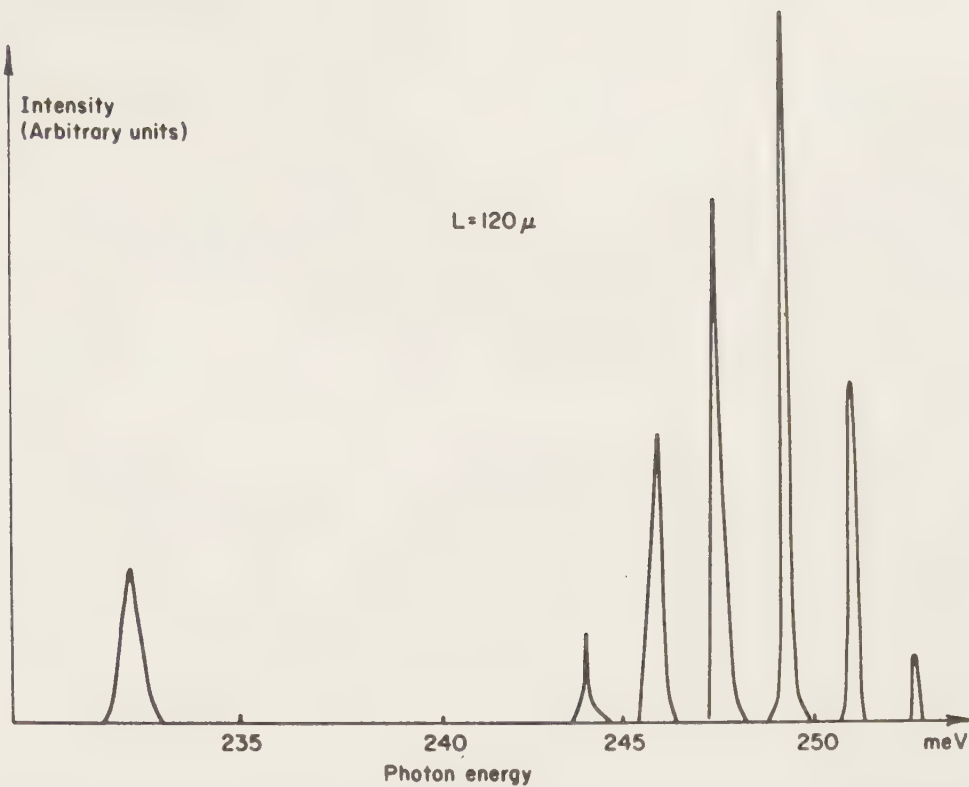


Fig. 14 Emission laser de InSb pur pour une cavité de faible longueur
 $I = 1 \text{ mA}$. Résolution 5 000.

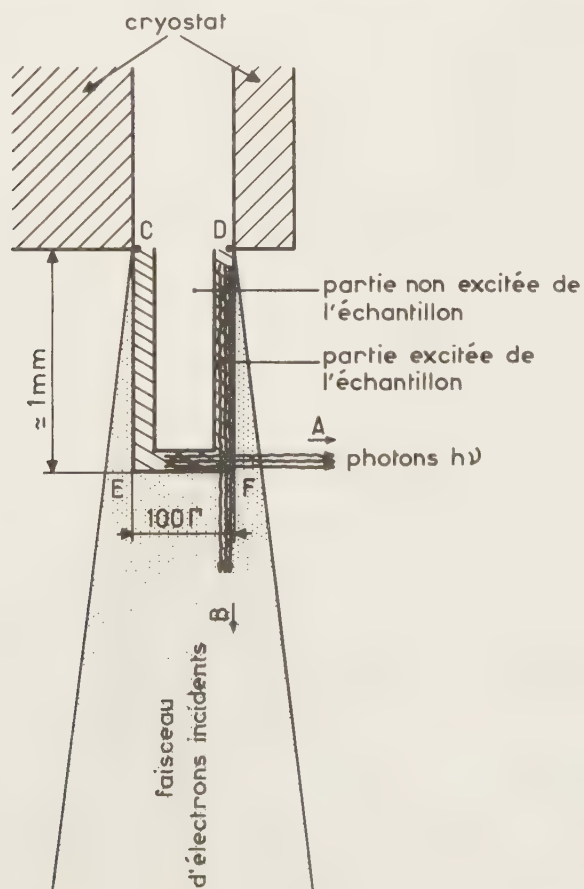


Fig. 15 Répartition spatiale de la lumière émise.

direction A par le bord F de la cavité. Le pic à 233 meV est donc dû à la face DF et les modes compris entre 245 et 255 meV à la cavité proprement dite. Cette hypothèse, suggérée par la répartition spatiale de la lumière émise, est renforcée par le fait que le pic à 233 meV ne présente pas de structure de mode (amplification sur un seul passage) et que sa position en énergie correspond à celle des modes dans les cavités longues.

Un examen de l'ensemble des résultats obtenus tend à montrer que sur le corps pur, il n'y a pratiquement jamais de modes entre 235 et 240 meV (voir tableau). Il est possible que ce "trou" soit dû au manque d'expériences réalisées sur des cavités de longueur intermédiaire ($200 \mu < L < 400 \mu$), mais il est possible aussi qu'il soit dû à la structure de la bande de valence. Ce problème sera examiné ci-dessous.

b) Courant de seuil.

A 4°K, la densité de courant de seuil dépend d'une façon critique de L et augmente quand L diminue. Cette évolution est facile à comprendre, car une longueur L plus faible exige un gain par unité de longueur plus grand pour compenser les pertes et conduire à l'oscillation, donc une excitation plus importante. Pour $L = 1 \text{ mm}$, le courant de seuil I est compris entre 10 et 50 μA , ce qui correspond à une densité de courant $J \simeq 10 \text{ mA/cm}^2$, équivalente à une densité de courant dans une jonction $\simeq 200 \text{ A/cm}^2$. Ce seuil est bien inférieur à celui correspondant à une jonction p-n³⁹.

Dans le cas de cavités courtes ($100 \mu < L < 150 \mu$) $I \simeq 500 \mu\text{A}$ et $J \simeq 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Le courant de seuil dépend peu du dopage et croît rapidement au-dessus de 20°K. Nous n'avons pas obtenu l'effet laser à 77°K.

c) Effets dus à la structure de la bande de valence.

Il est possible de calculer la forme de raie d'émission spontanée correspondante à la structure de bande de la figure 12, en supposant les transitions verticales (ce qui exclut le cas des échantillons très dopés), l'élément de matrice

optique constant en $\vec{K}$, et les bandes paraboliques. Ce calcul a été fait par M. Laurant dans le cas d'InAs⁴⁰.

L'énergie des électrons s'écrit $E_e = E_G + \frac{\hbar^2 K^2}{2 m_e}$

Celle des trous $E_h = - \frac{\hbar^2}{2 m_h} (K^2 - 2 K_x K_o)$

avec $\epsilon_o = \frac{\hbar^2 K_o^2}{2 m_h}$, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, $\beta = \frac{1}{kT}$, il vient en passant en coordonnées sphériques :

$$K_x = r \cos \theta \sin \varphi$$

$$K_y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$K_z - \frac{\mu}{m_h} K_o = r \cos \theta$$

et comme $\hbar \nu = E_e - E_h$, $r^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ \hbar \nu - E_G + \frac{\hbar^2 \mu}{2 m_h^2} K_o^2 \right\}$

$$E_e = E_G + \frac{\hbar^2}{2 m_e} \left\{ r^2 + \frac{\mu^2 K_o^2}{m h^2} + \frac{2 \mu K_o}{m_h} r \cos \varphi \right\}$$

$$E_h = - \frac{\hbar^2}{2 m_h} \left\{ r^2 + \frac{\mu}{m_h} K_o^2 \left(\frac{\mu}{m_h} - 2 \right) + 2 \left(\frac{\mu}{m_h} - 1 \right) K_o r \cos \varphi \right\}$$

La raie d'émission spontanée s'écrit :

$$P(\hbar \nu) = |A|^2 \int d^3 \vec{K} \frac{1}{1 + \exp \frac{E_e - F_e}{kT}} \times \frac{1}{1 + \exp \frac{F_h - E_h}{kT}} \times$$

$$\delta \left(\hbar \nu - E_G - \frac{\hbar^2 K^2}{2 \mu} + \frac{\hbar^2}{m_h} K_x K_o \right)$$

F_e est le quasi-niveau de Fermi des électrons, F_h celui des trous. En passant en coordonnées sphériques et en tenant compte de la relation

$$\frac{1}{1 + \exp \beta(E_e - F_e)} \times \frac{1}{1 + \exp \beta(F_h - E_h)} = \frac{1}{1 - \exp \beta[h\nu - (F_e - F_h)]} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{1 + \exp \beta(E_e - F_e)} - \frac{1}{1 + \exp \beta(E_h - F_h)} \right\}$$

le calcul s'effectue exactement et il vient :

$$P(h\nu) \propto \frac{m_e m_h}{\beta K_o} \frac{|A|^2}{1 - \exp \beta[h\nu - (F_e - F_h)]} \text{Log} \left\{ \frac{[\exp A + \exp(-C)] (\exp B + \exp C)}{(\exp A + \exp C) [\exp B + \exp(-C)]} \right\}$$

avec

$$A = - \frac{\beta m_e}{m_e + m_h} (h\nu - E_G - \frac{\hbar^2 K_o^2}{m_e + m_h})$$

$$B = \beta \left\{ E_G - F_e + \frac{m_h}{m_e + m_h} (h\nu - E_G) + \frac{\hbar^2 m_e}{(m_e + m_h)^2} K_o^2 \right\}$$

$$C = \sqrt{2} \beta \hbar K_o \frac{(m_e m_h)^{1/2}}{(m_e + m_h)^{3/2}} \left\{ h\nu - E_G + \frac{\hbar^2}{2} \frac{m_e}{m_h (m_e + m_h)} K_o^2 \right\}^{1/2}$$

Le coefficient d'amplification $A(h\nu)$ a pour expression :

$$A(h\nu) = P(h\nu) \left[1 - \exp \beta(h\nu - F_e + F_h) \right] = \frac{m_e m_h}{\beta K_o} |A|^2 \times$$

$$\times \text{Log} \left\{ \frac{[\exp A + \exp(-C)] (\exp B + \exp C)}{(\exp A + \exp C) [\exp B + \exp(-C)]} \right\}$$

La fonction $A(h\nu)$ a été calculée à la machine pour différentes valeurs des paramètres, en particulier ε_0 qui caractérise l'excentration de la bande de valence, F_e , F_h et T . F_e et F_h sont reliés par le fait qu'on injecte autant d'électrons que de trous, donc

$$2 (m_e)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} \left[1 + \exp \left\{ \beta(E - F_e) \right\} \right]^{-1} dE$$

$$= 8 (m_h)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} \left[1 + \exp \left\{ \beta(E - F_h) \right\} \right]^{-1} dE$$

Le facteur 2 du premier membre tient compte du spin et le facteur 8 du second membre provient de l'existence de 8 maxima équivalents dans le modèle de Kane.³² Sur la Fig. 16, nous avons tracé $A(h\nu)$ pour $F_e = E_G + 30$ meV. Les Fig. (16-1), (16-2) et (16-3) correspondent à $T = 4^\circ\text{K}$ et $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_0 = 0,5$ meV et $\varepsilon_0 = 1,5$ meV. La Fig. (16-4) correspond à $T = 20^\circ\text{K}$ et $\varepsilon_0 = 1,5$. On constate que l'excentration de la bande a pour conséquence le déplacement du maximum de la courbe de gain, et donc des modes, vers les hautes énergies. La valeur $\varepsilon_0 = 0,5$ meV rend bien compte des résultats expérimentaux et paraît compatible avec les expériences de résonance cyclotron déjà citées³³.

Un échauffement des électrons n'affecte pas beaucoup les courbes de la Fig. 16, mais elles dépendent de façon critique de la température des trous.

Il est bien évident que les seuls résultats relatifs à l'effet laser ne permettent pas d'aller très loin dans l'étude de la structure de la bande de valence. Une mesure directe de la courbe de gain $A(h\nu)$, qui comme nous le verrons dans le chapitre consacré au CdS nécessite entre autres la connaissance de la courbe d'émission spontanée, apporterait d'intéressantes précisions sur le paramètre ε_0 . Cette expérience beaucoup plus difficile à réaliser que dans le CdS, est actuellement en projet dans notre laboratoire.

d) Effets dans le temps.

Toutes les expériences précédentes ont été réalisées avec le dispositif de type (I) et à l'aide d'un détecteur photovoltaïque à InSb relativement lent ($> 50 \mu\text{s}$).

Nous avons récemment étudié la forme de l'impulsion lumineuse en utilisant le dispositif de type (II) et un détecteur photovoltaïque InSb rapide. Bien que très fragmentaires, les résultats suivants ont été obtenus au voisinage du seuil :

A une énergie donnée, l'impulsion lumineuse a la dépendance en temps représentée sur la Fig. 17. Celle-ci commence par suivre l'excitation avec un temps de montée de l'ordre de 50 ns (zone A). Puis après la fin de l'impulsion d'excitation, on observe un pic B très intense.

En faisant varier l'excitation, il est possible de se placer dans une situation où la lumière émise en A et B est spontanée, A spontanée et B stimulée, ou A et B stimulées. Ces effets ont été observés sur une cavité de type (a) (Fig. 10) de longueur $\sim 500 \mu$.

Nous proposons, pour expliquer ce phénomène, l'explication suivante. Supposons que l'excitation maintienne la température des électrons plus élevée que celle du réseau. Le spectre est alors émis en moyenne à une énergie plus haute que si les électrons étaient thermalisés à la température du réseau. Il s'ensuit une forte réabsorption, surtout dans la géométrie utilisée où la lumière parcourt en moyenne 250μ dans le matériau avant de sortir. Par contre, après la fin de l'impulsion d'excitation, les électrons se thermalisent rapidement à la température du réseau et le pic d'émission, beaucoup moins réabsorbé, est plus intense.

Un bon test de cette explication consisterait à comparer un spectre enregistré en fixant le temps dans la zone A à un spectre pris sur le pic B. Cette expérience, rendue difficile par le peu de sensibilité du détecteur rapide, est également en projet.

Pour des excitations supérieures au seuil, le comportement est différent suivant la longueur de la cavité :

Pour L grand : L'impulsion laser a tout d'abord une forme rectangulaire dans le temps, le phénomène précédemment décrit s'atténuant au dessus du seuil. Pour des excitations plus importantes, on observe une décroissance de l'impulsion

laser dans le temps et des instabilités dues manifestement à une augmentation de température de l'échantillon.

Pour L_faible : Alors que l'effet précédemment décrit se manifeste encore, les modes émis à haute énergie pour des excitations fortes ont tendance à sortir à un instant quelconque de l'impulsion et ont une durée de vie brève (~ 100 ns). Les divers modes observés sont donc en général émis à des instants différents. Pour de fortes excitations, le phénomène se brouille et devient difficile à étudier.

Sans vouloir avancer d'explications définitives dans l'état actuel de l'expérience, il est clair que les résultats précédents (pic d'émission B de la Fig. 17) sont la conséquence de la non thermalisation des électrons de conduction et doivent pouvoir être reliés à leur temps caractéristique de perte d'énergie. La comparaison avec le tellure, où aucun effet dans le temps ne se manifeste (grande durée de vie, donc bonne thermalisation), est à cet égard particulièrement frappante.

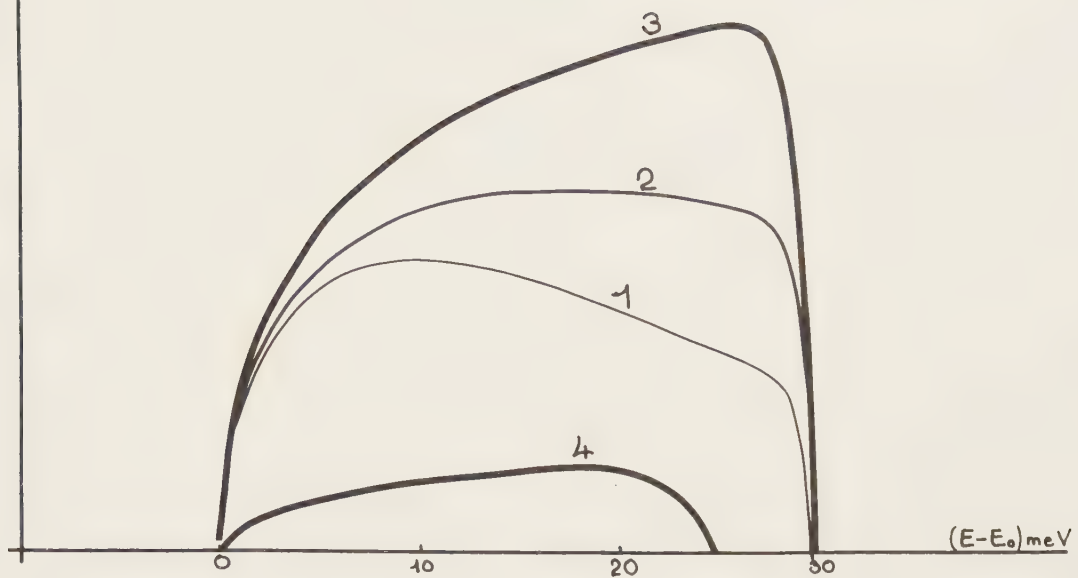


Fig. 16 Courbes théoriques de gain en fonction de l'énergie dans le cas de InSb pur.

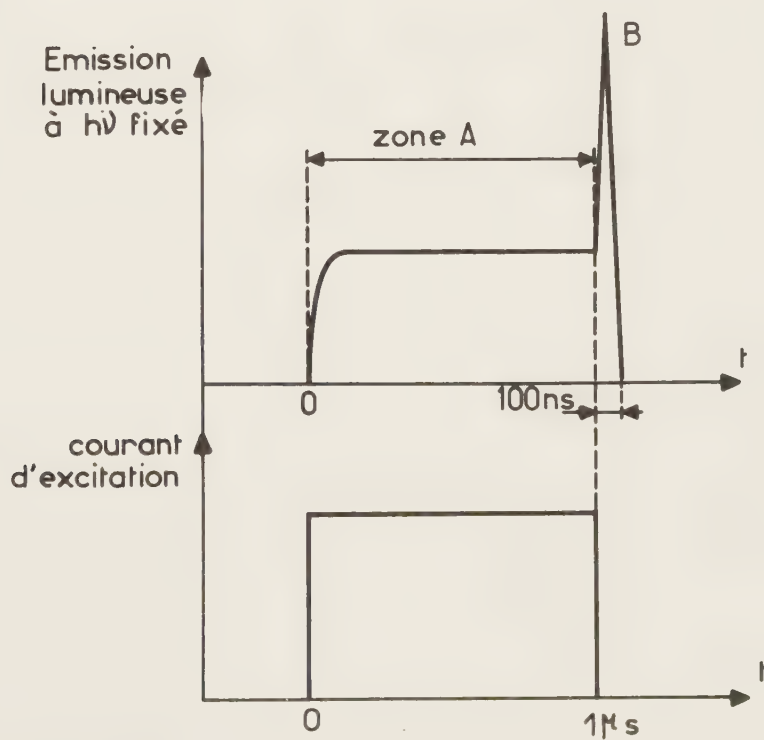


Fig. 17 Evolution dans le temps de l'émission spontanée de InSb.

CHAPITRE VI

UN CAS COMPLIQUE : LE SULFURE DE CADMIUM

I - INTRODUCTION

Notre propos, dans cette introduction, n'est pas de faire état de toutes les théories et expériences optiques relatives au CdS, car elles sont fort nombreuses, mais seulement de mentionner brièvement les processus de base qui nous serviront dans la suite de cet exposé.

1) Structure de bande.

Le sulfure de cadmium peut exister dans des cas très rares sous la forme cubique, et le plus souvent sous la forme hexagonale. Il a donc la symétrie de la Wurtzite. Il est en général admis que les bandes sont centrées en $\vec{K} = 0^{41}$. La bande de conduction est légèrement anisotrope ($m_{e \text{ transverse}}^{\times} = 0,171 m_0$ et $m_{e \text{ longitudinale}}^{\times} = 0,153 m_0$) et peut être considérée en première approximation comme sphérique, avec une masse de densité d'états $m_e^{\times} \sim 0,2 m_0$. La triple dégénérescence de la bande de valence est levée à la fois par le couplage spin-orbite et le champ cristallin. La position en énergie de ces différentes bandes est représentée Fig. 18. La bande de valence A est fortement anisotrope ($m_{h//}^{\times} = 5$ et $m_h^{\times} = 0,7$). Des caractères de symétrie du cristal, il résulte que la transition entre la bande de conduction et la bande de valence A est permise seulement pour la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe, tandis qu'avec les bandes B et C, les deux modes de polarisation sont possibles.

2) Effets dus aux excitons.

a) Niveaux d'énergie.

La forme du spectre d'absorption, l'étude de la réflectivité et celle de

la fluorescence des semiconducteurs II VI à une énergie voisine de celle de la bande interdite ne peuvent s'expliquer dans un modèle où les électrons et les trous sont libres. Il est nécessaire d'introduire une quasi-particule (exciton) formée de l'électron et du trou liés par la force de Coulomb. La théorie des excitons est maintenant bien connue^{41,42,43,44,45} et nous n'énoncerons les résultats auxquels elle conduit, que dans le cas le plus simple.

L'électron et le trou sont ici faiblement liés (excitons de Wannier). Dans l'approximation de la masse effective et pour des bandes sphériques non dégénérées, l'Hamiltonien de ce système à deux particules est de la forme :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2 m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (1)$$

On montre⁴⁵ que la fonction d'onde d'un exciton d'impulsion $\vec{K}$ se met sous la forme :

$$\Psi_{\vec{K},n}(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i \vec{K} \cdot \vec{R}} F_n(\vec{r}) \varphi_c(\vec{r}_e) \varphi_v(\vec{r}_h) \quad (2)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad \vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}$$

φ_c et φ_v sont les fonctions de Bloch en $\vec{K} = 0$ des bandes de conduction et de valence. $F_n(\vec{r})$ est solution d'une équation de type hydrogénoïde :

$$\left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) F_n(\vec{r}) = E_n F_n(\vec{r})$$

$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, ϵ est la constante diélectrique statique. Les valeurs propres de cette équation fournissent les états d'énergie de l'exciton :

$$E_{K,n} = E_G - \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2 \epsilon n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2 (m_e + m_h)} \quad (3)$$

le zéro d'énergie étant pris au maximum de la bande de valence

Lorsque $\vec{K}$ varie, on obtient ainsi une série de bandes représentées Fig. 19. L'énergie de liaison de l'état fondamental est :

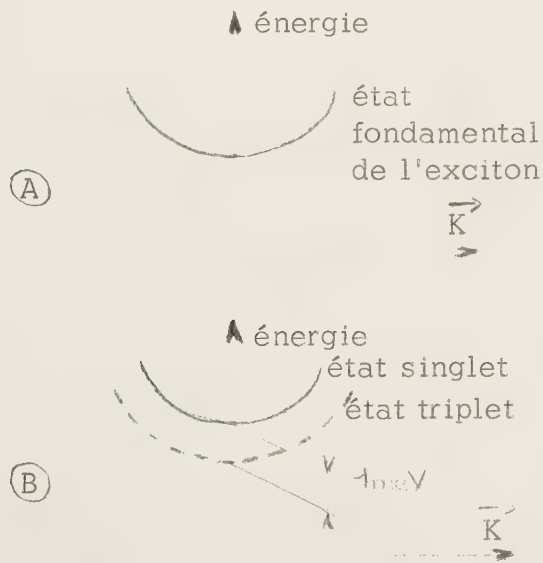
$$E_L = E_G - E_O = \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2}$$

et son rayon (rayon de Bohr de la fonction enveloppe) $a_O = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}$.

Dans le cas des semiconducteurs III V de bande interdite faible, la constante diélectrique ϵ est grande (~ 16), la masse réduite (voisine de celle des électrons) faible (0,05 m) et l'énergie de liaison E_L est en général de l'ordre de kT à basse température. Les excitons formés peuvent s'ioniser thermiquement et ont des effets négligeables. L'approximation des électrons et des trous libres est donc justifiée dans ce cas. Par contre, dans CdS, $\epsilon \sim 9$ et $\mu \sim 0,2$, ce qui conduit à $E_L = 28$ meV et $a_O = 28$ Å. A basse température, l'énergie de liaison est bien supérieure à kT , et les paires électron-trou créées par l'excitation se mettent très rapidement dans l'état excité de plus faible énergie du système, à savoir dans l'état fondamental d'exciton.

b) Effets dus au spin.

L'Hamiltonien (1) est indépendant du spin, dans cette approximation



Etat fondamental de l'exciton :

A Sans effets de spin

B Avec effets de spin

où les effets orbitaux sont découplés des effets de spin, et il ne reste qu'à composer deux spins $1/2$. Il est bien connu qu'on obtient alors un état singlet, qui peut se coupler au champ électromagnétique et un état triplet qui ne le peut pas (Fig. 20). Cependant, dans le CdS, cette dernière règle de sélection n'est stricte qu'en $\vec{K} = 0$ et une raie de fluorescence de faible intensité a été observée à $1,6^\circ K$ à une énergie qui correspond à celle de l'état triplet⁴⁶.

Fig. 20

Dans tous les cas, le spin de l'exciton est entier et celui-ci est un boson. Ce caractère boson n'existe d'ailleurs plus pour les hautes densités d'excitons⁴⁴.

c) Excitons longitudinaux et excitons transverses, polaritons⁴⁷.

Le couplage exciton-photon a été étudié par Hopfield⁴⁷ et modifie profondément les relations de dispersion dans la région des $\bar{K}$ optiques. Nous nous intéressons ici au seul état singlet. Notons tout d'abord qu'étant donné la symétrie de la bande de conduction et de la bande de valence A dans le CdS, il existe, comme dans le cas des phonons, un "splitting" longitudinal transverse, un exciton longitudinal ayant son moment dipolaire $\parallel$ à son vecteur d'onde $\bar{K}$ et un exciton transverse $\perp$ à $\bar{K}$. Les conditions de symétrie imposent de plus que le dipôle de l'exciton soit $\perp$ à l'axe C du cristal. Etudions alors le couplage exciton-photon dans les différents cas de propagation en retenant que pour qu'il y ait interaction, les vecteurs d'onde de l'exciton ($\bar{K}$) et du photon ($\bar{k}$) doivent être parallèles. La Fig. 21 A montre les différentes relations de dispersion en l'absence d'interaction. L'ensemble des transitions $\vec{E} \parallel C$ conduit à un indice ($n_{\parallel}$) plus important que celui ($n_{\perp}$) résultant des transitions $\vec{E} \perp C$, ce qui explique les pentes respectives des deux relations de dispersion de photons.

Propagation $\parallel$ à l'axe C.

Dans ce cas, $\vec{K}$ et $\vec{k}$ sont parallèles à C. Les excitons longitudinaux ne peuvent exister et les excitons transverses se couplent aux photons. les deux modes possibles étant dégénérés (voir Fig. 21 B).

Propagation $\perp$ à l'axe C.

Les excitons longitudinaux et les photons $\vec{E} \parallel C$ peuvent maintenant se propager, mais sans couplage.

Les excitons transverses se couplent à $E \perp C$ de la même façon que précédemment (Fig. 21 B).

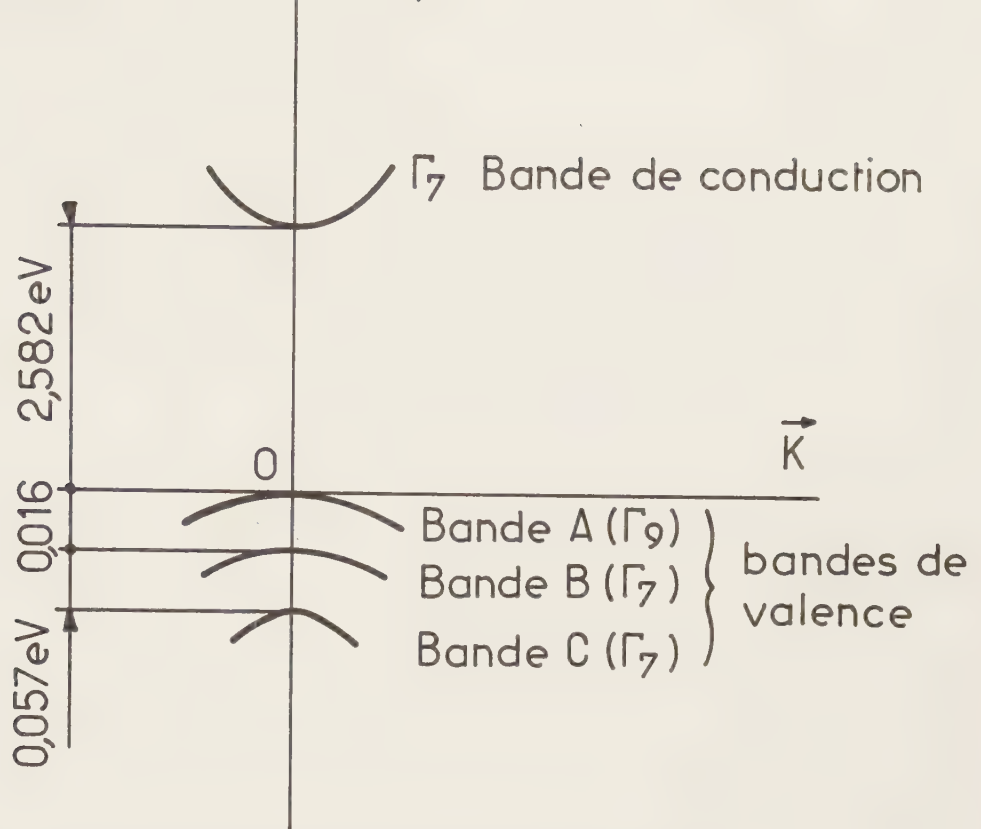


Fig.18 – Structure de bandes CdS

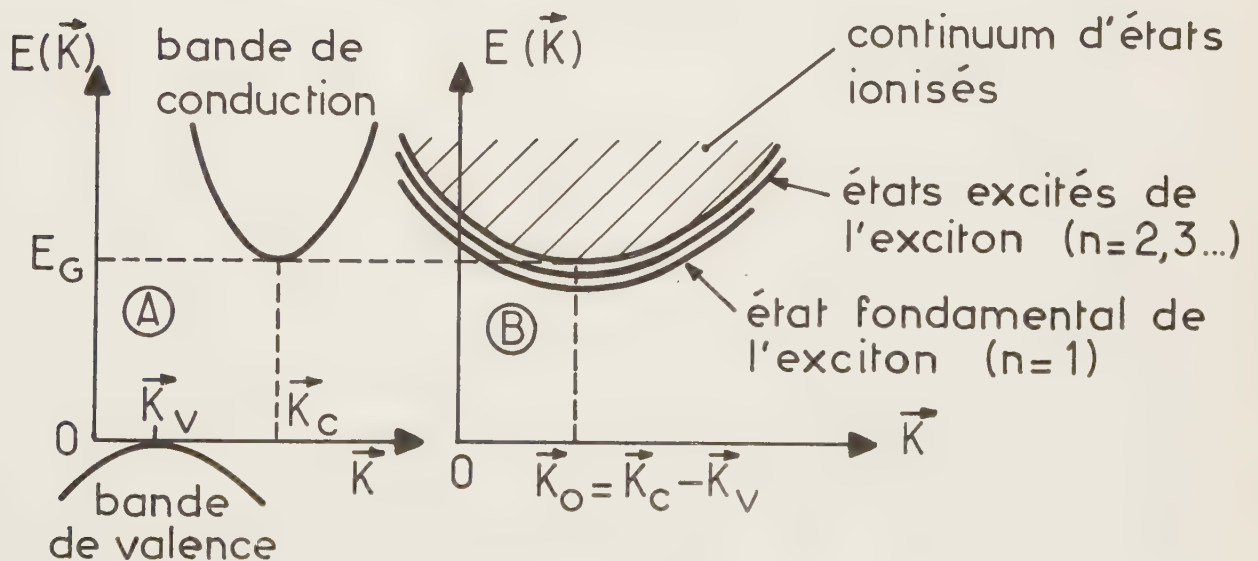


Fig. 19 – Spectre d'énergie de l'électron et de l'exciton

Propagation dans une direction quelconque.

La direction de $\vec{k}$ et $\vec{K}$ fait un angle θ avec la perpendiculaire à l'axe.

Deux cas sont possibles (Fig. 21 B) :

- Si le moment de l'exciton est $\perp$ au plan formé par l'axe C et le vecteur $\vec{K}$, nous retrouvons le cas des excitons transverses couplés aux photons $\vec{E} \perp C$.

- Si le moment de l'exciton est situé dans le plan $(C, \vec{K})$ tout en restant perpendiculaire à l'axe C, le mode de propagation est mixte, l'exciton ayant à la fois une composante transverse et une composante longitudinale. Quand θ varie de 0 à $\frac{\pi}{2}$, on passe donc continument de la propagation $\perp$ à C à la propagation $\parallel$ à C. On peut montrer⁵⁰ que toutes les courbes passent par un même point F quel que soit θ .

d) Excitons piégés.

L'exciton peut se piéger dans le cristal sur une impureté, donatrice ou acceptrice, neutre ou ionisée, et son spectre n'est plus décrit par une bande, mais par une série de niveaux discrets. L'énergie de son état fondamental est de la forme : $E_F = E_G - E_L - E'_L$, E'_L étant l'énergie de liaison de l'exciton sur le centre.

3) Annihilation radiative d'un exciton.

Dans le phénomène d'annihilation radiative d'un exciton libre, l'état initial, constitué par l'exciton, a une impulsion $\vec{K}$ alors que l'état final, constitué par le photon, a une impulsion $\vec{k} \ll K_{\text{thermique}}$, $K_{\text{thermique}}$ correspondant à la température de la distribution d'excitons $(\frac{h^2 K_{\text{thermique}}^2}{2(m_e^{\text{x}} + m_h^{\text{x}})} = \frac{3}{2} kT)$.

On voit donc que ce processus a une probabilité infiniment faible de se reproduire et que pour s'annihiler radiativement, l'exciton doit, d'une façon ou d'une autre, céder son impulsion. Différents cas sont possibles.

a) L'impulsion est cédée au réseau.⁵³

Il y a alors émission (à basse température) de phonons acoustiques ou optiques. Le processus mettant en jeu les phonons LO est très efficace et nous y reviendrons longuement.

b) L'impulsion est cédée à d'autres particules libres⁵¹.

Ces effets Auger partiels ne se déclenchent qu'à haute densité d'excitons. Le principal mérite du travail qui est exposé ici est d'en avoir mis deux en évidence, la deuxième particule étant soit un électron libre, soit un autre exciton.

c) Exciton piégé⁵².

Le cas de l'exciton piégé est différent puisqu'il n'a plus d'impulsion et peut alors, comme nous le verrons, se recombinaison radiativement d'une façon très efficace. A basse température, l'exciton libre va donc se piéger sur un centre en lui cédant son impulsion, puis s'annihiler.

Nous verrons au paragraphe suivant que les différentes raies d'émission spontanée peuvent s'expliquer avec les processus envisagés. Les effets dus à la propagation interviennent dans la structure fine des raies et nous les avons négligés pour simplifier les calculs. Par contre, il apparaît que les effets de polariton ne peuvent être négligés⁴⁹.

4) Effet laser dans le Sulfure de Cadmium.

Les mécanismes qui peuvent conduire à l'effet laser dans le CdS sont beaucoup moins évidents que dans le cas des semiconducteurs III V. En effet, la recombinaison bande à bande est ici entièrement négligeable et tous les processus radiatifs sont à base d'annihilation d'excitons.

On peut écarter à priori l'annihilation d'excitons libres, car le terme d'émission stimulée, proportionnel à n_{ex} , est toujours plus faible que celui d'absorption, proportionnel à $(1 + n_{ex})$ (n_{ex} : densité d'excitons libres). Ce processus ne peut donc donner du gain. Par contre, dès que les excitons sont en interaction avec une autre particule, nous verrons que leur annihilation peut conduire à de l'amplification.

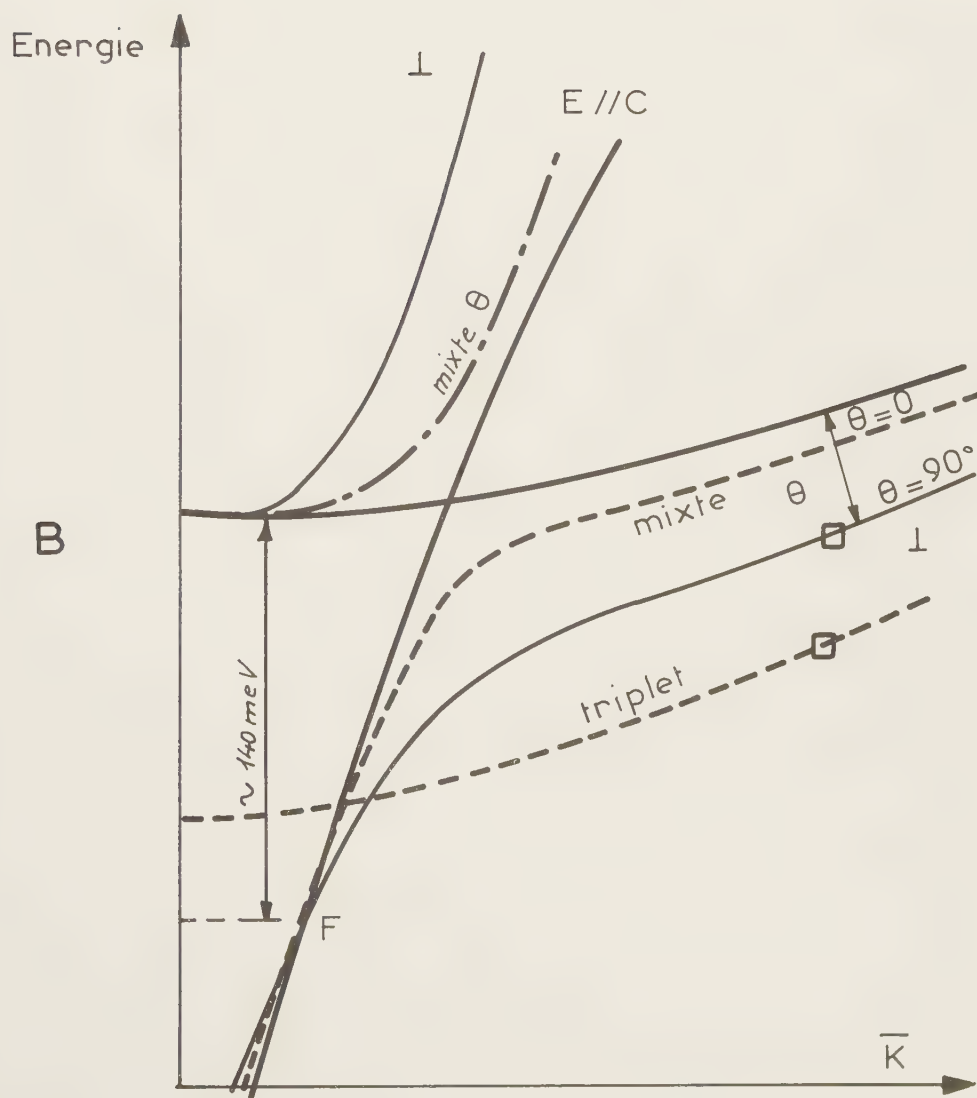
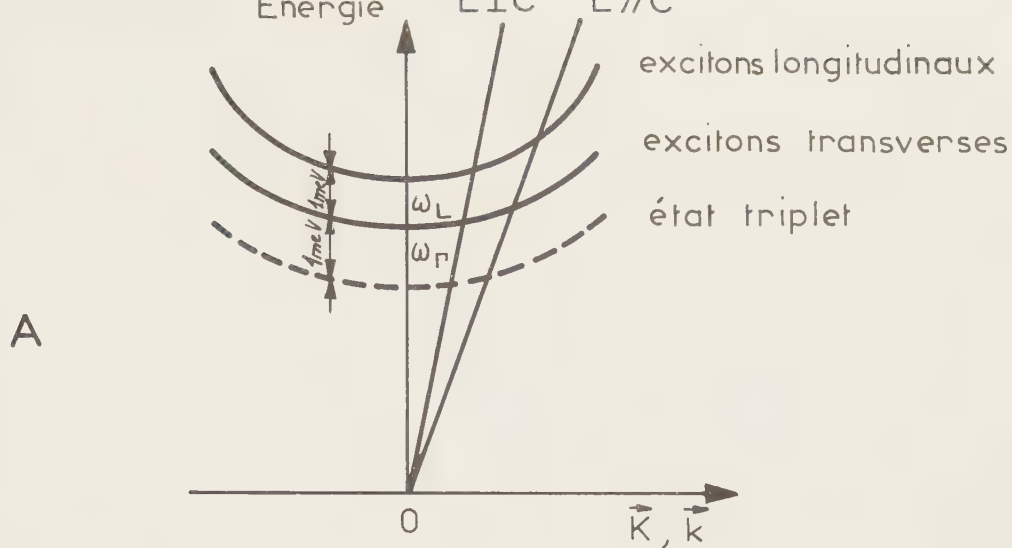


Fig - 21 - A Relations de dispersion en l'absence d'interaction
 B Relations de dispersion dans les différents cas de propagation

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous utilisons le dispositif expérimental de type II, le détecteur étant un photomultiplicateur rapide.

1) Méthode de mesure du gain optique.

La méthode de mesure du gain optique a déjà été exposée dans une publication précédente⁵¹. Elle consiste à comparer les spectres émis dans les directions (A) et (B), respectivement perpendiculaire et parallèle à la surface excitée de l'échantillon (Fig. 22).

En effet, la tension d'accélération des électrons incidents étant de 25 KV, l'excitation ne pénètre que d'environ 1 μ à l'intérieur du cristal. Les photons émis dans la direction (A) ne traversent qu'une faible épaisseur de matériau excité, et le spectre obtenu est un spectre d'émission spontanée. Par contre, le diamètre du spot pouvant varier entre 200 μ et quelques millimètres, les photons émis dans la direction (B) peuvent s'amplifier sur une grande distance et le spectre obtenu est un spectre d'émission stimulée si l'intensité de l'excitation est suffisante.

La géométrie que nous utilisons étant non résonante, le spectre (B) n'est autre que le spectre (A) amplifié sur un seul trajet. Supposons, pour simplifier, que le spot des électrons incidents soit rectangulaire, de longueur l dans la direction (B), et que l'excitation soit répartie uniformément en volume. Appelons $I_A(E)$ la forme de raie d'émission spontanée en fonction de l'énergie et $\alpha(E)$ le coefficient d'absorption, positif ou négatif, pour l'excitation et l'énergie considérées. Il vient :

$$I_B(E) = K \int_0^l I_A(E) \exp \left[-\alpha(E) x \right] dx.$$

$$\text{Donc } I_B(E) = K I_A(E) \frac{\exp \left[-\alpha(E) l \right] - 1}{-\alpha(E) l}$$

Expérimentalement, nous obtenons $\log I_B(E)$ et $\log I_A(E)$. Par différence

$$\log \frac{I_B(E)}{I_A(E)} = \log K + \log \left\{ \frac{\exp[-\alpha(E)l] - 1}{-\alpha(E)l} \right\}$$

Il faudrait en toute rigueur tenir compte, dans le calcul de $I_B(E)$, du coefficient d'absorption de la partie non excitée de l'échantillon située sur le trajet du faisceau. En fait, les phénomènes observés ont lieu dans une région spectrale où celui-ci est pratiquement transparent.

Pour des énergies très inférieures à celle de l'exciton libre, le coefficient d'absorption ou d'amplification $\alpha(E)$ créé par l'excitation est nul. Les courbes expérimentales $\log I_B(E)$ et $\log I_A(E)$ sont alors parallèles, et leur distance détermine $\log K$. On obtient ainsi $\log \left\{ \frac{\exp[-\alpha(E)l] - 1}{-\alpha(E)l} \right\}$ en valeur absolue, et donc $\alpha(E)$ connaissant l .

Les résultats ci-dessus sont valables même si le spot d'excitation n'est pas rectangulaire mais circulaire. Dans ce cas, l , aisément calculable, est de l'ordre de grandeur du diamètre du spot. Dans le cas des fortes excitations, le traitement précédent cesse d'être valable et les limitations qui apparaissent seront exposées au paragraphe (III, 5).

Nos expériences ont consisté à étudier l'évolution dans le temps du produit $\alpha(E) \times l$ en fonction de l'intensité de l'excitation et de la température. Nous avons pris soin de faire varier la longueur l , afin de mettre en évidence aussi bien les processus à gain fort qu'à gain faible. Divers types de cristaux ont été étudiés.

2) Emission spontanée à faible excitation.

a) Basse température.

Les résultats obtenus sont très semblables à ceux de Thomas et Hopfield⁵². Ils dépendent beaucoup de la pureté des "platelets" utilisés. Les figures (23 A) et (23 B) montrent les spectres de fluorescence obtenus respectivement à 20°K sur un échantillon de haute pureté et à 8°K sur un échantillon contenant l'accepteur responsable de la raie I_1 et de ses associées. Le tableau ci-dessous résume la position et la nature de celles de ces raies dont l'origine est comprise.

es	Energie eV	Distance entre raies associées en meV	Origine
ST)	2,5545		- annihilation d'un exciton libre dans l'état singlet (visible seulement en polarisation// à l'axe C).
	2,5537		- non observée (voir ⁴⁸).
	2,5525		- annihilation d'un exciton libre dans l'état triplet.
	2,547		- annihilation d'un exciton piégé sur un donneur neutre
	2,536		- annihilation d'un exciton piégé sur un accepteur neutre
	2,527		- voir le texte
-LO	2,514		- annihilation d'un exciton libre avec émission d'un phonon LO.
-LO	2,509		- annihilation d'un exciton piégé sur un donneur neutre avec émission d'un phonon LO.
-LO	2,497		- annihilation d'un exciton piégé sur un accepteur neutre avec émission d'un phonon LO.
-2LO	2,473		- annihilation d'un exciton libre avec émission de 2 phonons LO.
-2LO	2,468		- annihilation d'un exciton piégé sur un donneur neutre avec émission de 2 phonons LO.
-2LO	2,456		- annihilation d'un exciton piégé sur un accepteur neutre avec émission de 2 phonons LO.
-3LO	2,432		- annihilation d'un exciton libre avec émission de 3 phonons LO.

Thomas et Hopfield, en mesurant l'écart entre les raies I_2 et $I_2 - LO$ admettent dans⁵² 37,7 meV comme valeur de l'énergie du phonon LO. Nous trouvons également 38 meV pour cet écart (voir tableau), mais 39 meV entre I_1 et $I_1 - LO$, et 41 meV pour les autres processus faisant intervenir des phonons LO.

Le pointé des raies est fait à mieux que le meV, sauf peut-être pour les raies $E_x - LO$, $E_x - 2LO$, $E_x - 3LO$ à basse température à cause de phénomènes d'élargissement (voir paragraphe suivant), ce qui peut expliquer la valeur de 40 meV trouvée entre $A(1ST)$ et $E_x - LO$.

Nous pensons donc que l'énergie du phonon LO est plutôt 41 meV que 37,7 meV. La raison de l'écart anormal entre I_2 et $I_2 - LO$, I_1 et $I_1 - LO$ ne nous apparait pas clairement. Une explication possible est que les phonons émis dans ces deux transitions ne sont pas les phonons du réseau, mais des phonons localisés sur les centres d'impuretés responsables des raies I_1 et I_2 .

b) Température variable.

La Fig. 24 montre l'évolution du spectre émis par le CdS à basse excitation en fonction de la température. Nos résultats confirment et complètent ceux de Gross, Permogorov et Razbirin⁵³.

Raies $E_x - LO$ et $E_x - 2LO$. Fig. 25

Sur les figures A et B, nous avons représenté les largeurs à mi-hauteur des raies $E_x - LO$ et $E_x - 2LO$ et sur la Fig. C le rapport des intensités de ces deux raies en leur maximum respectif, en fonction de la température. Les deux premières courbes sont approximativement linéaires et le rapport des intensités commence à se saturer vers 50°K.

Raies I_2 et I_1 .

La succession des spectres de la Fig. 24 montre que la raie I_2 disparaît vers 35°K et la raie I_1 vers 50°K, c'est à dire pour des valeurs de kT supérieures aux énergies de liaison respectives des excitons sur leur centre d'impureté. Donc vers 50°K, le spectre est dû uniquement aux excitons libres, et la raie $E_x - LO$ tend, lorsque la température augmente, à devenir aussi importante que la raie sans phonon.

Raie A_L

La raie A_L , bien visible en polarisation parallèle à l'axe, ne subit pas d'élargissement jusqu'à la température de 50°K. Il est donc possible, grâce à cette raie, de

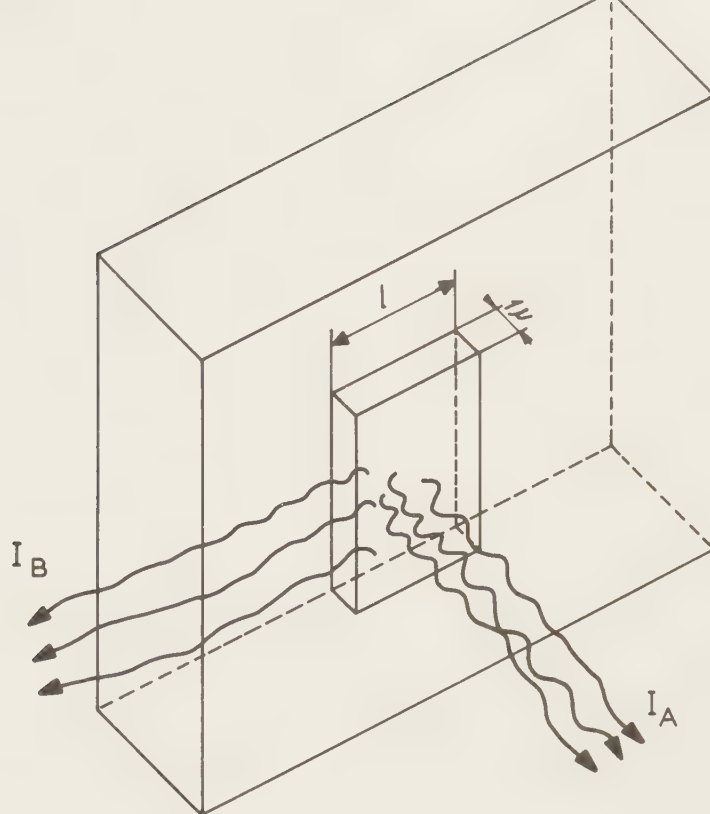


Fig. 22 Disposition de l'échantillon permettant la mesure du spectre d'émission spontanée (I_a) et de la courbe de gain (par l'intermédiaire de I_b).

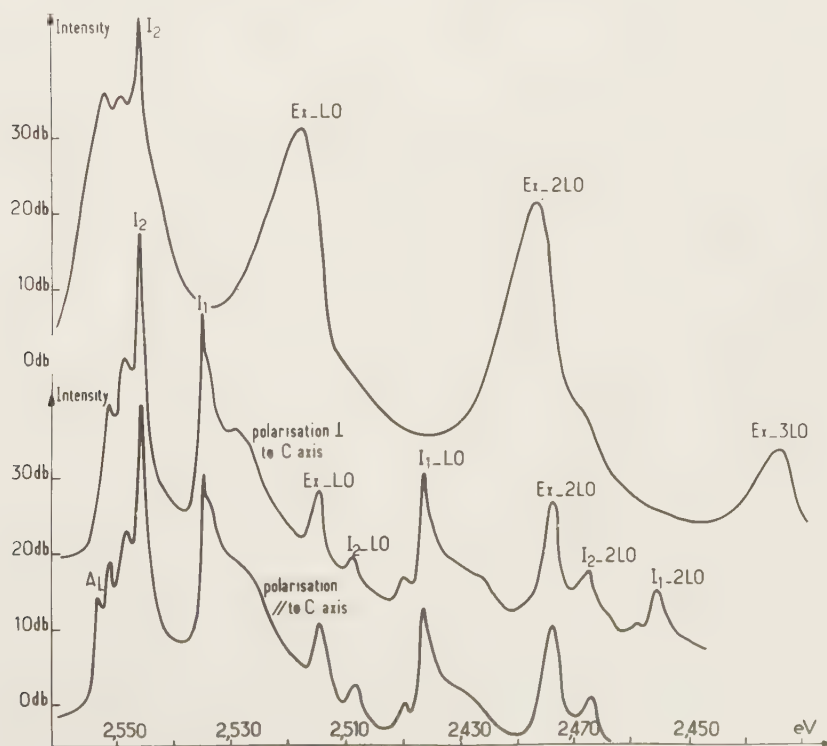


Fig. 23 Emission spontanée de CdS à basse excitation :
 A : échantillon pur, 20°K.
 B : échantillon dopé, 8°K.

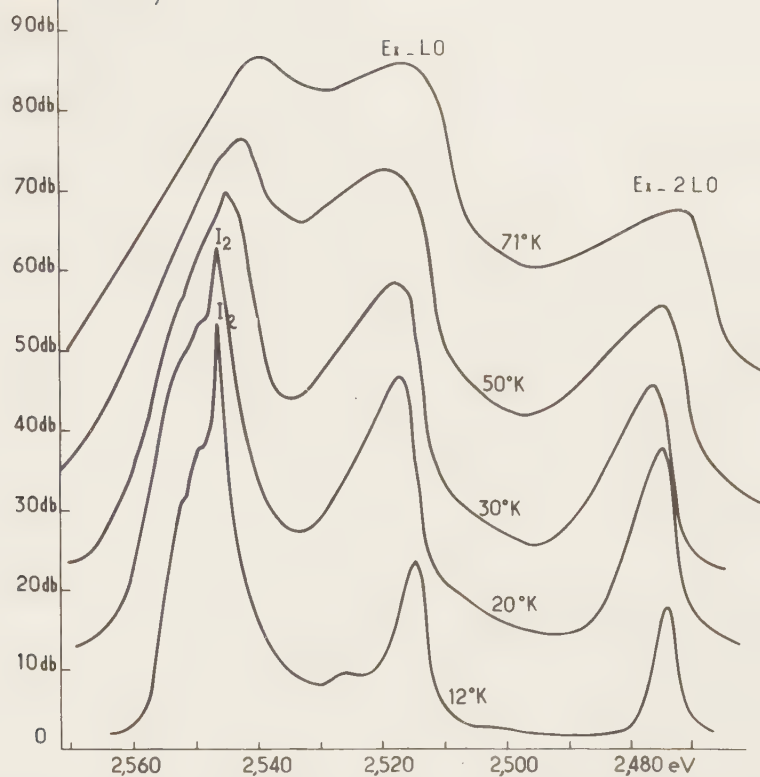


Fig. 24 Emission spontanée du CdS pour différentes températures.

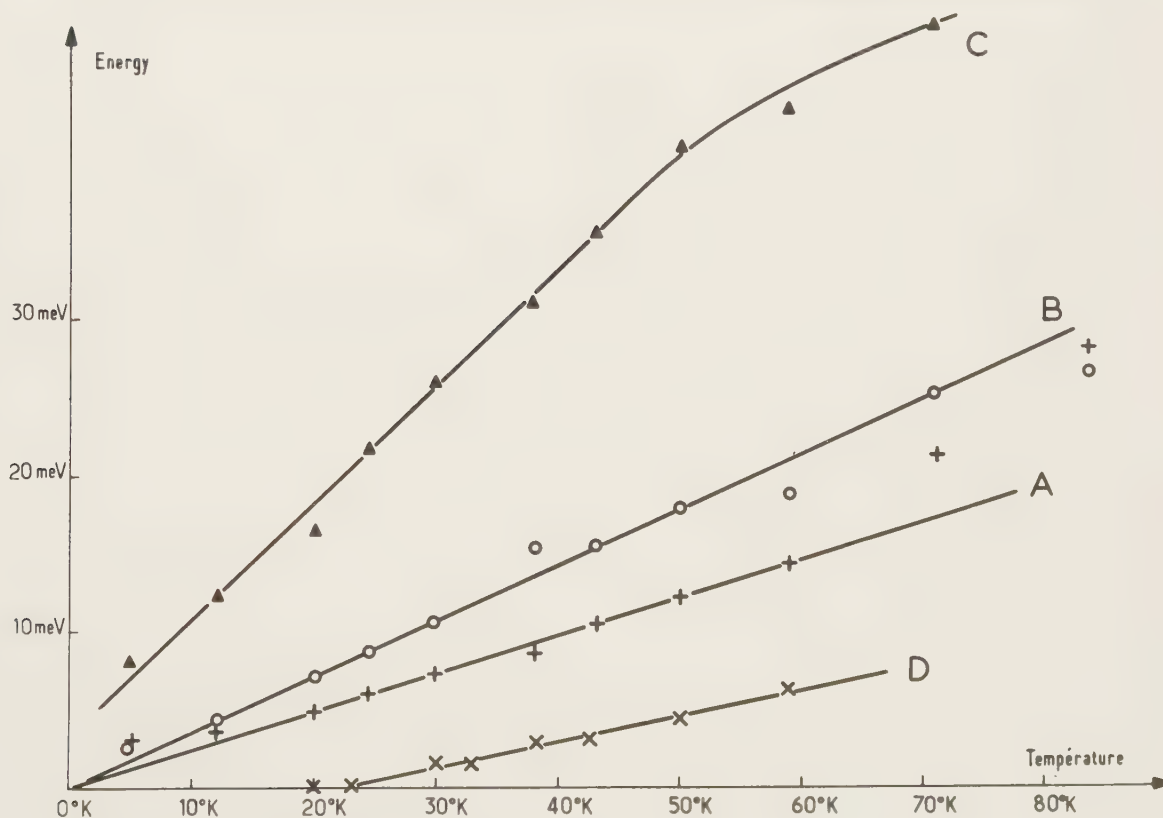


Fig. 25 A. Largeur à mi-hauteur de la raie Ex - 2 LO.

B. Largeur à mi-hauteur de la raie Ex - LO.

C. Rapport des intensités des raies Ex - LO et Ex - 2 LO à leur maximum respectif.

D. Variation de l'énergie de la bande interdite avec la la température.

pointer la variation de largeur de la bande interdite avec la température de façon précise (Fig. 25 D).

3) Emission spontanée à forte excitation.

La figure 26 montre l'évolution du spectre avec l'excitation. L'intensité lumineuse est portée en coordonnées logarithmiques à partir d'un niveau Odb arbitraire et commun à tous les enregistrements. La densité de courant J croît en unités arbitraires, de 2,5 à 500. Le nombre 500 correspond approximativement à 1 A/cm^2 .

La modification essentielle consiste en un élargissement très important à forte excitation, à la fois vers les faibles et vers les fortes énergies, qui donne aux spectres un aspect "triangulaire".

Nous avons étudié la cinétique des différentes raies en fonction de l'excitation. Nous réalisons les plus faibles excitations en bombardant l'échantillon avec un courant continu, variable, de faible valeur, inférieur à 10^{-9} A , et les fortes excitations en impulsions de $1 \mu\text{s}$ ou 100 ns , afin d'éviter les effets d'échauffement. Il existe donc une zone non explorée entre les faibles et les fortes excitations, et nous obtenons difficilement le raccordement entre les cinétiques correspondantes aux deux régions d'excitation.

Nous obtenons les résultats suivants en fonction de l'excitation J :

- La raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$ est proportionnelle à J à basse excitation et varie comme $(J)^{1/2}$ à haute excitation (Fig. 27). Cette raie, bien séparée des autres, nous sert à mesurer en valeur relative le nombre d'excitons libres dans le système (Fig. 27 A).
- La raie P ($2,527 \text{ meV}$) dont nous donnons une interprétation plus loin, n'existe pas à faible excitation. Elle a ensuite une croissance très rapide avec une cinétique proportionnelle à J , et donc au carré du nombre d'excitons libres (Fig. 27 B).
- La raie I_2 est absorbée dans une raie plus large que nous appellerons raie A . Celle-ci se déplace de 2 ou 3 meV vers les basses énergies avec J croissant et son niveau se sature progressivement.

- La queue basse énergie, bien visible entre les raies $Ex - LO$ et $Ex - 2LO$ tend à devenir prépondérante. Pour les excitations considérées, sa pente est de $0,5 \text{ db/meV}$. Le niveau de cette queue basse énergie, mesuré à une énergie donnée entre $Ex - LO$ et $Ex - 2LO$ a une cinétique proportionnelle à J (Fig. 27 C), donc proportionnelle, comme la raie P, au carré du Nb d'excitons.

En résumé, les transitions du type excitons liés seaturent très rapidement avec l'excitation, et seules subsistent les transitions liées aux excitons libres. Il est remarquable que, contrairement aux spectres émis à basse excitation, ceux émis à haute excitation ne dépendent pas du type de "platelets" utilisé.

Effets dans le temps.

Tous les phénomènes décrits jusqu'à présent ne présentent pas d'évolution "dans le temps". Si l'excitation dépasse 3 A/cm^2 , des modifications en fonction du temps apparaissent (Fig. 28 A), modifications que nous retrouverons très amplifiées dans l'étude du gain.

La pente moyenne de la queue basse énergie passe de $0,5 \text{ db/mV}$ à $0,3 \text{ db/meV}$ lorsque J passe de 3 A/cm^2 à 10 A/cm^2 ; cette pente diminue légèrement avec le temps. On distingue encore la raie $Ex - 2LO$ qui émerge faiblement.

L'intensité lumineuse décroît côté haute énergie et croît du côté basse énergie avec le temps. Une raie large couvre la raie A en début d'impulsion et semble se déplacer vers les basses énergies en perdant de son intensité. La raie A, qui réapparaît 20 ns après le début de l'impulsion, a un maximum dont l'énergie varie très peu avec le temps. Ceci montre que la température du réseau cristallin ne varie pas de façon notable avec le temps lorsqu'on se limite à des impulsions courtes (40 ns) et l'on ne saurait lui imputer les effets décrits plus loin sur le gain.

4) Gain sur le processus $Ex - LO$.

La figure (29 A) montre les spectres $\log I_A(h\nu)$ et $\log I_B(h\nu)$ obtenus sur un échantillon de CdS à la température de 20°K , avec un spot d'excitation fortement défocalisé ($1 \sim 1 \text{ mm}$) et la figure (29 B) donne le produit $\alpha(h\nu) \times l$ pour quatre excitations croissantes.

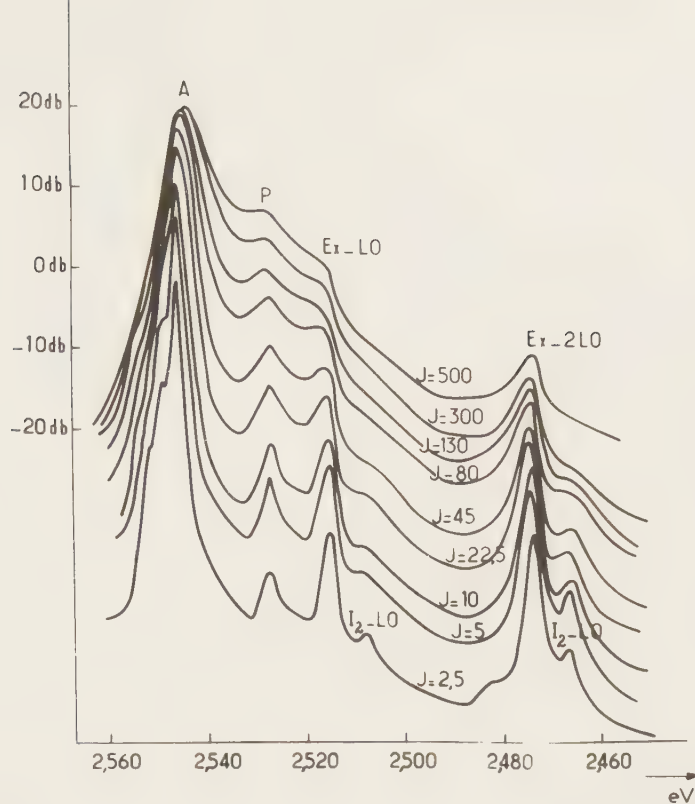


Fig. 26 Emission spontanée du CdS pur à 4°K en fonction de l'excitation.

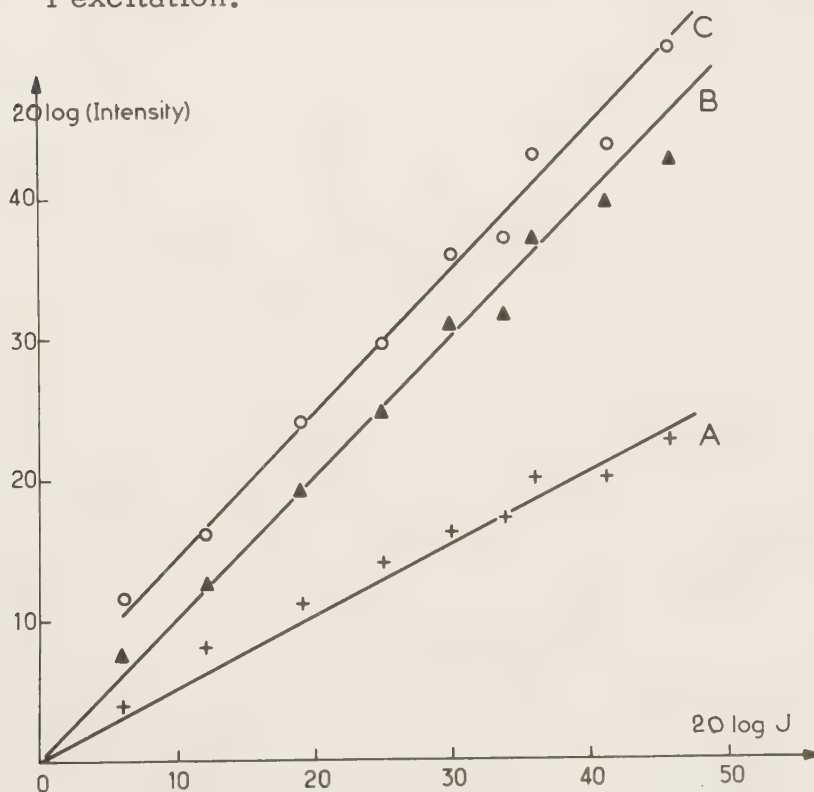


Fig. 27 A. Cinétique de la raie Ex - 2 LO en fonction de J.
 B. Cinétique de la raie P en fonction de J.
 C. Cinétique de la queue basse énergie, mesurée à une énergie donnée entre Ex - LO et Ex - 2 LO, en fonction de J.

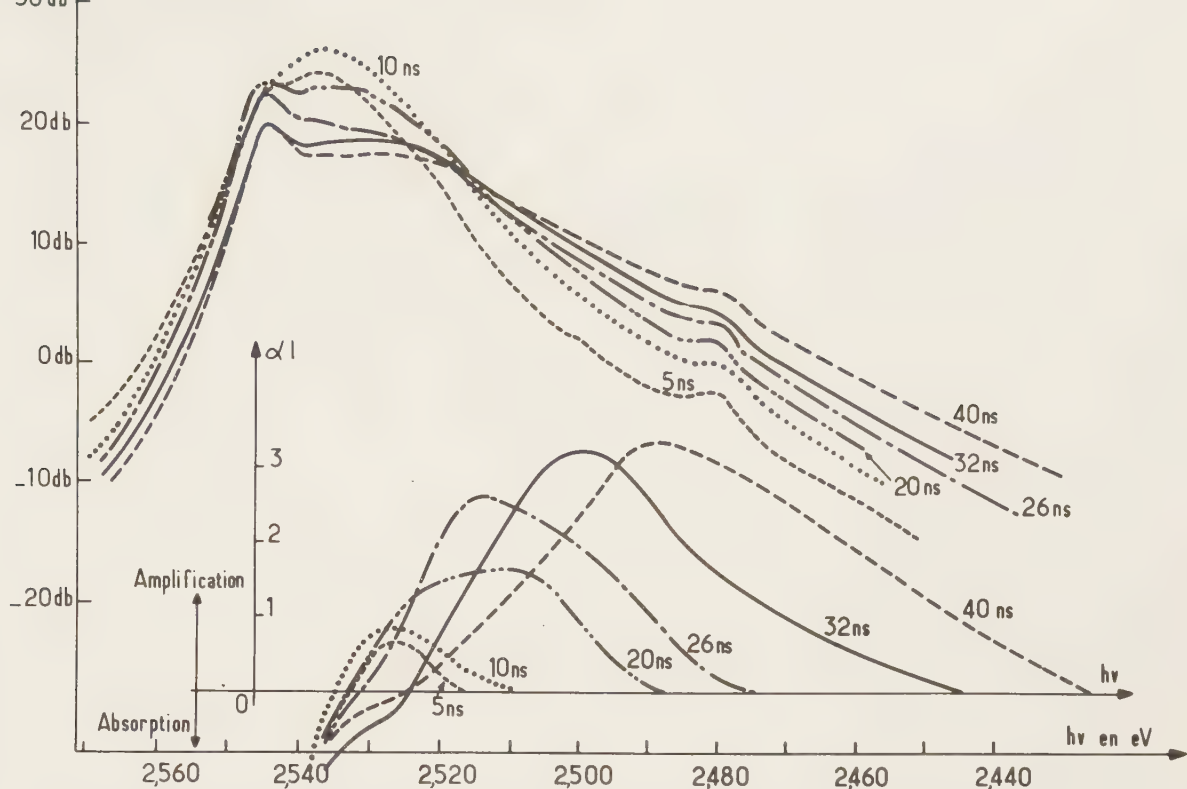


Fig. 28 A. Variation dans le temps de l'émission spontanée à haute excitation ($J = 10 \text{ A/cm}^2$).

B. Variation de $\alpha(h) \times l$ dans les mêmes conditions.

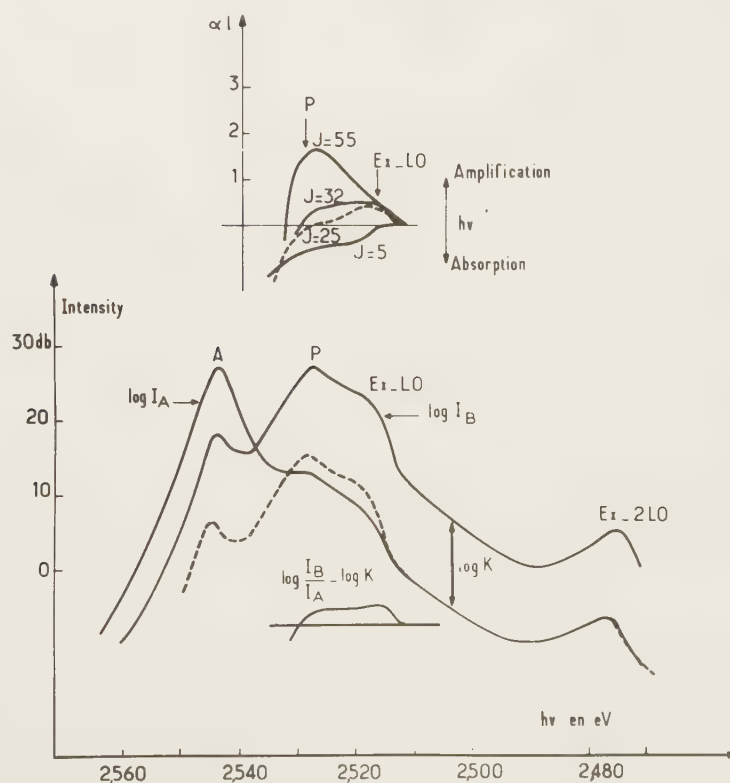


Fig. 29 A. Exemple de spectres I_A et I_B puis au seuil de gain.

B. Variation de $\alpha(h) \times l$ pour différentes excitations. $J = 32$ correspond à 1 A/cm^2 .

On voit sur (29 B) qu'à faible excitation ($J = 5$) il existe un coefficient d'absorption dû au matériau non excité. Quand l'excitation augmente, le gain apparaît sur la raie Ex - LO ($J = 25$), puis s'étend jusqu'à la raie P ($J = 32$), puis devient largement prépondérant sur la raie P ($J = 55$).

Dans les conditions d'excitation de la figure (29 B), pour $J = 32$, le produit $\alpha(h\nu)$ vaut au maximum 0,4, et comme $l \approx 1$ mm, $\alpha \approx 4$ cm⁻¹.

5) Processus à gain fort.

Nous avons vu (Fig. 29 B) que lorsqu'on augmente l'excitation, la courbe de gain se centre sur la raie P. Pour des valeurs de J comprises entre 1 A/cm² et 3 A/cm², le gain augmente avec l'excitation sans que la position en énergie de son maximum varie de façon appréciable dans le temps.

Lorsque $J > 3$ A/cm², le maximum de la courbe de gain se déplace d'abord faiblement vers les basses énergies, puis l'amplitude de ce déplacement augmente très vite avec J . La Fig. (28 B) montre son évolution pendant une impulsion de 40 ns, pour une excitation de 10 A/cm². Le déplacement du maximum de cette courbe est énorme (il peut atteindre 100 meV entre le début et la fin de l'impulsion) et ne peut être attribué à la variation de la largeur de la bande interdite due à une élévation de la température du réseau, car celle-ci devrait atteindre au moins 300°K en fin d'impulsion ! En fait, la variation de la raie d'émission spontanée (Fig. 28 A) nous permet d'affirmer que l'échauffement en cours d'impulsion ne dépasse pas quelques dizaines de degrés.

Lorsqu'on augmente la température de l'échantillon à partir de 4°K, le courant de seuil croît d'abord lentement, double à 77°K, puis augmente plus rapidement. Des effets dans le temps sont observés à toutes les températures.

6) Effet laser.

Pour étudier l'effet laser, il suffit de prendre un échantillon formant cavité. Les fines "platelets" utilisées ont un plan de clivage // à l'axe C et $\perp$ aux faces, et peuvent être utilisées directement. Il est cependant nécessaire d'en aluminer une des faces, car la réflexion vitreuse est beaucoup plus faible que dans le cas des semiconducteurs III V.

Les résultats obtenus sont strictement identiques à ceux que fournit l'étude des courbes de gain, tant au point de vue position en énergie des modes qu'effets dans le temps.

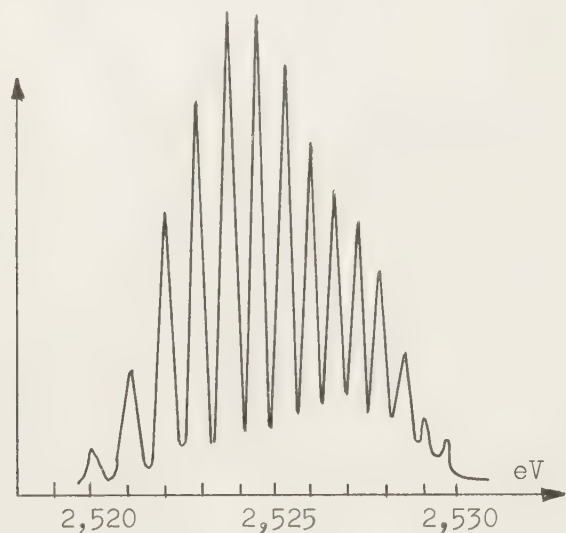


Fig. 30 - CdS-4°K, émission laser
résolution 10 000.

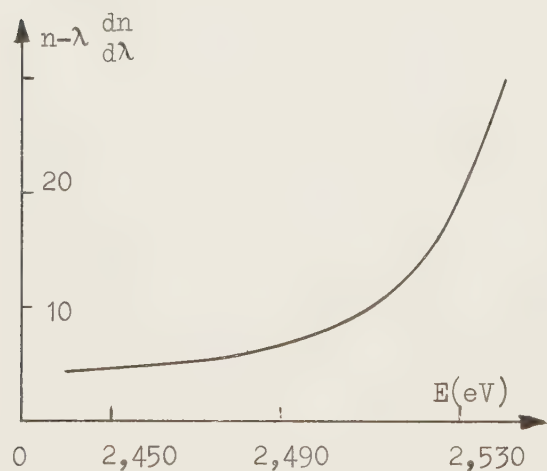


Fig. 31 Valeur de $(n_0 - \frac{dn}{d\lambda})$ tirée de la mesure de l'écartement des modes en fonction de la longueur d'onde, à 4°K.

Le seuil d'oscillation est, comme l'on peut s'y attendre, un peu plus faible que le seuil de gain et a la même dépendance en température.

L'écartement des modes conduit à une valeur de la quantité $n^* = n_0 - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$ voisine de 18 vers 2,525 eV, alors que n_0 est voisin de 2,5. De plus, n^* varie rapidement avec la position des modes (Fig. 30 et 31).

Ceci est dû au fait que nous opérons à une énergie légèrement inférieure à celle de l'exciton A (2,554 eV) qui se manifeste par une transition très forte à laquelle est associée une rapide variation d'indice, comme le montrent les courbes de réflectivité ⁽⁶⁰⁾. Il en résulte que n^* est dix fois plus grand que n , et que les modes de la cavité ont un espacement variable avec l'énergie.

III - THEORIE ET INTERPRETATION

Nous avons tenté d'interpréter les modifications du spectre d'émission spontanée avec l'excitation, et de trouver des processus susceptibles de donner du gain. Le plus simple, qui a déjà été proposé⁵⁴ consiste en l'annihilation d'un exciton avec émission d'un phonon LO.

Dans une première partie, nous exposons la théorie relative à ce processus et nous calculons le gain qui lui est associé.

Afin d'expliquer l'apparition de la très importante queue basse énergie à forte excitation et le gain qui lui est associé, nous étudions ensuite deux processus possibles : l'un est basé sur l'interaction exciton-exciton et l'autre sur l'interaction exciton-électron. Les formes de raies d'émission spontanée et les courbes de gain associées à ces deux derniers processus ont été calculées en collaboration avec M. Salvan.

1) Interaction exciton-phonon LO.

a) Emission spontanée.

Raies Ex - LO et Ex - 2LO.

Il est possible de calculer la forme de la raie Ex - LO et son intensité en fonction du nombre d'excitons libres dans le système en supposant que ceux-ci ont une distribution de Boltzmann à la température du réseau. L'élément de matrice de la transition exciton-phonon LO est donné par Toyozawa⁴². Le coefficient d'absorption divisé par la densité de phonons LO dans le système est également calculé dans⁵⁵. D'après⁵⁵ :

$$\frac{\alpha}{n \text{ phonon}} = B \left(\frac{h\nu + h\omega - E_0}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{E_0}{h\nu - E_0} \right)^2$$

$$\text{Avec } n \text{ phonon} = \left[1 + \exp \frac{h\omega}{kT} \right]^{-1}$$

E_0 : énergie de l'exciton libre en bas de bande.

$h\omega$: énergie du phonon LO.

B : $6 \text{ } 250 \text{ cm}^{-1}$

Par application du principe du bilan détaillé, on trouve comme forme de raie d'émission spontanée :

$$P(h\nu) = \frac{KN_0}{\left[\frac{E_0 - h\nu}{E_0}\right]^2} \left(\frac{h\nu + h\omega - E_0}{E_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

où K est une constante entièrement calculable et N_0 la densité d'excitons en bas de bande à la température considérée.

En fait, ce calcul ne tient pas compte de l'existence des niveaux excités de l'exciton, de l'élargissement dû à l'interaction avec les phonons acoustiques⁵⁶ et surtout du couplage exciton-phonon (polaritons) qui est traité dans^{46,57}. Il est facile de voir que la forme de raie ci-dessus ne présente plus de maximum pour des températures supérieures à 77°K, et même croît vers l'infini pour $h\nu = E_0$, ce qui peu satisfaisant.

Cet inconvénient disparaît dans le formalisme des polaritons. D'après⁵⁷

$$\alpha/n_{\text{phonon}} = C \frac{\left(1 + \frac{h\nu}{E_x}\right)^2 \left(\frac{h\nu + h\omega - E_0}{E_0}\right)^{3/2}}{\left[1 - \left(\frac{h\nu}{E_x}\right)^2\right]^2 + \frac{4\pi\gamma}{\varepsilon}}$$

Avec E_x = énergie du polariton $\neq E_0$

$$\frac{4\pi\gamma}{\varepsilon} \neq 10^{-3}$$

Dans le domaine de variation de $h\nu$ qui nous intéresse :

$$h\nu \neq E_0, \text{ donc } \frac{h\nu}{E_x} \neq 1$$

$$\text{et } \alpha/n_{\text{phonon}} \neq C \frac{1}{\left(\frac{E_0 - h\nu}{E_0}\right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \left(\frac{h\nu + h\omega - E_0}{E_0}\right)^{3/2}$$

Les résultats expérimentaux donnés dans⁵⁵ permettent de tirer une valeur de C.

$$C = 15\,000 \text{ cm}^{-1}$$

La forme de raie d'émission spontanée devient :

$$P'(h\nu) = K' N_O \left(\frac{h\nu + h\omega - E_O}{E_O} \right)^{3/2} \times \frac{1}{\left(\frac{E_O - h\nu}{E_O} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \exp \left(- \frac{h\nu}{kT} \right)$$

et les ennuis dus au dénominateur sont supprimés par l'apparition du terme $\frac{\pi\gamma}{\varepsilon}$.

On montre de même que la raie Ex - 2LO a la forme :

$$Q(h\nu) = K'' N_O \frac{1}{\left(\frac{E_O - h\nu}{E_O} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \left(\frac{h\nu + 2h\omega - E_O}{E_O} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{h\nu}{kT} \right)$$

On voit, en négligeant la dépendance en $h\nu$ du dénominateur (basses températures et faible variation de $h\nu$ autour de $E_O - h\omega$) que la largeur à mi-hauteur de la raie Ex - LO est 3 kT, celle de Ex - 2LO 1,8 kT, et que le rapport des intensités des deux raies en leur maximum respectif est proportionnel à la température. Ces trois quantités sont représentées Fig. 25. On trouve en fait 4 kT et 2,8 kT.

On constate que le rapport des raies $\frac{\text{Ex} - \text{LO}}{\text{Ex} - 2\text{LO}}$ commence à saturer vers 50°K.

Ceci peut être dû au fait que les formes de raie $P'(h\nu)$ et $Q(h\nu)$ sont calculées en développant l'élément de matrice de Toyozawa au premier ordre, ce qui est justifié à basse température (moment de l'exciton petit), mais ne l'est plus à haute température.

b) Emission stimulée.

Le coefficient d'amplification $\mathcal{Q}(h\nu)$ vaut :

$$\mathcal{Q}(h\nu) = \alpha(h\nu) \left[\frac{n_{\text{ex}}}{n_{\text{phonon}}} (h\nu) - 1 \right]$$

$n_{\text{ex}}(h\nu)$: densité d'excitons libres dans le mode correspondant.

$$G(h\nu) = C \left(\frac{h\nu + h\omega - E_0}{E_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\left(\frac{E_0 - h\nu}{E_0} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \left[n_{\text{ex}}(h\nu) - n_{\text{ph}} \right]$$

Aux températures considérées, il y a très peu de phonons dans le système

$n_{\text{ph}} \ll n_{\text{ex}}$ et en posant

$$h\nu + h\omega - E_0 = h\nu - h\nu_0 \quad ,$$

en se limitant aux faibles valeurs de $h\nu - h\nu_0$ et avec $n_{\text{ex}} = n_0 \exp\left(-\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right)$
 (n_0 : densité d'excitons en bas de bande)

$$\text{Il vient } G(h\nu) \propto \frac{C}{(E_0)^{3/2}} \frac{1}{\left(\frac{h\omega}{E_0} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} (h\nu - h\nu_0)^{3/2} n_0 \exp\left(-\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right)$$

Le maximum de $G(h\nu)$ est pris pour $h\nu - h\nu_0 = 3/2 kT$

$$G_{\text{max}} = \frac{C}{(E_0)^{3/2}} \frac{1}{\left(\frac{h\omega}{E_0} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{3}{2}\right) \times \frac{3}{2} (kT)^{3/2} n_0$$

et en introduisant le nombre total d'excitons libres à la température T

$$N_{\text{ex}} = n_0 \left(\frac{M kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$G_{\text{max}} = \frac{C}{(E_0)^{3/2}} \frac{1}{\left(\frac{h\omega}{E_0} \right)^2 + \frac{\pi\gamma}{\varepsilon}} \left(\exp - \frac{3}{2} \right) \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\hbar^2}{M} \right)^{3/2} N_{\text{ex}}$$

$$\text{Soit numériquement } G_{\text{max}} (\text{cm}^{-1}) = 0,4 \cdot 10^{-15} N_{\text{ex}} (\text{cm}^{-3})$$

Le gain trouvé ne dépend que du nombre total d'excitons et non de la température.

Dans les conditions d'excitation de la Fig. 32 C ($J = 32$) :

$$Q_{\max} = 4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{donc} \quad N_{\text{ex}} \approx 10^{16}$$

La raie Ex - 2LO étant proportionnelle à N_{ex} et la calibration pouvant se faire en ce point, on peut connaître ainsi N_{ex} en valeur absolue en fonction de l'excitation.

2) Interaction exciton-exciton.

a) Introduction.

Nous avons tout d'abord envisagé un processus d'interaction exciton-exciton du type :

$$\text{exciton } \vec{k} + \text{exciton } \vec{k}' \Rightarrow \text{exciton } (\vec{k} + \vec{k}') + \text{exciton } \vec{0} \Rightarrow \text{exciton } (\vec{k}' + \vec{k}') + \text{photon.}$$

Etant donné que les excitons ont une distribution de Boltzmann à la température T , la queue basse énergie qui résulte de ce processus s'étend seulement sur 2 ou 3 kT, et ne peut donc rendre compte de nos expériences.

L'existence de la raie P située à 2,527 eV, soit 27 meV sous le niveau d'exciton libre suggère le processus suivant⁵⁸ :

$$\text{exciton } \vec{k} + \text{exciton } \vec{k}' \Rightarrow \text{exciton } 0 + \text{paire électron-trou} \Rightarrow \text{photon } h\nu + \text{paire électron-trou.}$$

Ce processus, mettant en jeu un grand nombre de particules, est difficilement calculable. On peut simplifier les choses en considérant des excitons d'impulsion presque nulle, ce qui impose à la paire électron-trou d'avoir une impulsion nulle.

	Etat initial	Etat intermédiaire	Etat final
Exciton	$\vec{k}, \vec{k}' \approx 0$	0	
Electron		$\vec{k}_i + \vec{k} + \vec{k}' \approx \vec{k}_i$	$\vec{k}_i$
Trou		$-\vec{k}_i$	$-\vec{k}_i$
Photon			$h\nu$
Energies	$2 E_0 + E_k + E_{k'}$	$E_0 + E_G + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$	$h\nu + E_G + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$

E_K et $E_{K'}$ sont les énergies cinétiques des excitons, E_G l'énergie de la bande interdite, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ où m_e et m_h sont les masses effectives des électrons et des trous supposées isotropes pour simplifier.

En posant $E_G - E_O = E_L$, la conservation de l'énergie s'écrit

$$h\nu = E_O - E_L - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} + E_K + E_{K'}$$

et apparaît dans le calcul de la forme de raie par le facteur

$$\delta(E_O - E_L - h\nu - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} + E_K + E_{K'})$$

On espère donc une raie dont le démarrage, situé à l'énergie $E_O - E_L$, correspond bien à la raie P.

Comme dans le cas de l'interaction exciton-phonon, nous utilisons la théorie des perturbations au second ordre et incluons les effets de polariton.

b) Forme de raie.

Il nous faut l'élément de matrice de l'interaction de Coulomb entre les états initial et intermédiaire. Nous posons qu'il est proportionnel à $[1 + a_O^2 k_i^2]^{-2}$, qui est la composante $\vec{k}_i$ de la transformée de Fourier de la fonction enveloppe de l'exciton (a_O est le rayon de Bohr de l'exciton).

Il est très difficile de faire un calcul exact dans le cas d'une interaction mettant en jeu un grand nombre de particules, et il nous semble que le choix de l'élément de matrice ci-dessus est le plus raisonnable qui puisse être fait.

Il nous reste à examiner les facteurs de population qui interviennent dans ce calcul.

La probabilité qu'un photon soit émis lors de la collision de deux excitons $\vec{K}$ et $\vec{K'}$ peut s'écrire :

$$P_E \propto [1 + N(h\nu)] n_K n_{K'} (1 - n_e) (1 - n_h) \quad (2, 1)$$

où $N(h\nu)$, n_K , $n_{K'}$, n_e , n_h sont les probabilités d'occupation des photon, exciton,

électron et trou dans leurs états respectifs. En fait, dans les conditions d'excitation qui nous intéressent ici, $n_K, n_{K'}, n_e, n_h \ll 1$ et l'émission spontanée prend la forme :

$$P_{S.E} \propto n_K n_{K'} \quad (2, 2)$$

L'absorption est proportionnelle à $N(h\nu) (1 + n_K) (1 + n_{K'}) n_e n_h$ et le taux net d'émission stimulée s'écrit :

$$P_G \propto N(h\nu) [n_K n_{K'} - n_e n_h] \quad (2, 3)$$

Comme $n_K n_{K'} \gg n_e n_h$, la courbe de gain a la même forme que la raie d'émission spontanée $P(h\nu)$.

$$P(h\nu) = \frac{|A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{E_K} \sqrt{E_{K'}} \exp[-\beta(E_K + E_{K'})] dE_K dE_{K'} \times \\ \times \int \frac{d^3 \vec{k}_i}{(1 + \alpha_0^2 k_i^2)^4} \delta(E_0 - E_L - h\nu - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} + E_K + E_{K'}) \quad (2, 4)$$

La sommation sur $\vec{k}_i$ tient compte des différents états finaux de paires électron-trou. Le terme $\frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2$ qui s'introduit dans (2, 4) inclut les effets de polariton, comme dans le cas de l'interaction exciton-phonon ; l'élément de matrice optique A' entre l'état intermédiaire et l'état final est constant.

Avec $E_L = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}$, (2, 4) peut s'écrire :

$$P(h\nu) \propto \frac{|A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{E_K} \sqrt{E_{K'}} \exp[-\beta(E_K + E_{K'})] dE_K dE_{K'} \times \\ \times \int_0^\infty \frac{\sqrt{E_i} dE_i}{(1 + E_i/E_L)^4} \delta(E_0 - E_L - h\nu - E_i + E_K + E_{K'}) \quad (2, 5)$$

Dans le cas où $T = 0$, nous obtenons :

$$P(h\nu) \propto \frac{(E_0 - E_L - h\nu)^{1/2}}{(E_0 - h\nu)^4 \left[(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2 \right]} \quad (2, 6)$$

L'expression de $P(h\nu)$ donnée par (2, 6) a été tracée sur la Fig. 32.

Pour $T \neq 0$, nous pouvons distinguer les deux cas suivants :

$\varepsilon_0 = E_0 - E_L - h\nu < 0$ qui donne la queue haute énergie du spectre :

$$P(h\nu) \propto \frac{\exp \beta(E_0 - E_L - h\nu)}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\varepsilon_0} E_0^2} \int_0^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 \sqrt{\varepsilon} \exp(-\beta \varepsilon)}{(1 + \varepsilon/E_L)^4} d\varepsilon \quad (2,7)$$

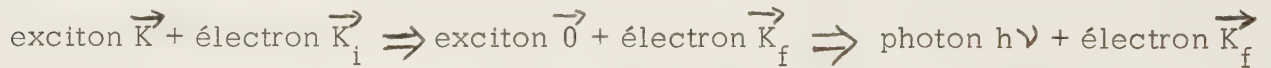
$\varepsilon_0 = E_0 - E_L - h\nu > 0$ qui correspond à la queue basse énergie de la raie :

$$P(h\nu) \propto \frac{1}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\varepsilon} E_0^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon + \varepsilon_0} \exp(-\beta \varepsilon)}{(1 + \frac{\varepsilon + \varepsilon_0}{E_L})^4} d\varepsilon \quad (2,8)$$

Les formes de raie (2, 7) et (2, 8) ont été obtenues à l'aide d'un calculateur et seront discutées au paragraphe 5.

3) Interaction exciton-électron.

Considérons le processus suivant :



Un processus semblable a été proposé⁵⁹ pour expliquer l'absorption de photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite dans le cas de transitions bande à bande. Considérons des distributions de Boltzman d'excitons et d'électrons en interaction caractérisées par les températures T et T_e . T_e peut être supérieur à T , car notre méthode d'excitation crée des porteurs chauds.

Comme dans le cas précédent, nous calculons la forme de raie spontanée et la courbe de gain due à ce processus à l'aide de la théorie des perturbations au second ordre.

	Etat initial	Etat intermédiaire	Etat final
Exciton	$1s, \vec{K}$	$ns, \vec{K} = 0$	
Electron	$\vec{k}_i$	$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K}$	$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K}$
Photon			$h\nu$

La probabilité d'émission est :

$$P_E \propto [1 + N(h\nu)] \times n_K n_{k_i} (1 - n_{k_f}) \quad (3, 1)$$

Avec les approximations faites au paragraphe 2, l'émission spontanée peut s'écrire :

$$P_{S.E.} \propto n_K n_{k_i} \quad (3, 2)$$

L'absorption est proportionnelle à $N(h\nu) (n_K + 1) (1 - n_{k_i}) n_{k_g}$ et le taux net d'émission stimulée prend la forme :

$$P_g \propto n_K (n_{k_i} - n_{k_f}) - n_{k_f} \quad (3, 3)$$

Appelons U_{if} l'amplitude de probabilité qu'a un photon d'être émis d'un état initial $|1s, \vec{K}\rangle$ contenant un exciton dans l'état $1s$ et un électron $\vec{k}_i$. L'électron $\vec{k}_i$ est diffusé vers un état d'impulsion $\vec{k}_f$.

a) Calcul de U_{if}

Un calcul rigoureux de U_{if} exige une sommation sur tous les états intermédiaires (états excités de l'exciton). Afin de simplifier, nous considérons seulement l'état intermédiaire $1s$

$$U_{if} \propto \frac{\langle h\nu | H_{er} | 1s, \vec{0} \rangle \langle \vec{k}_f | \langle 1s, \vec{0} | H_{coul} | 1s, \vec{K} \rangle | \vec{k}_i \rangle}{\Delta E} \quad (3, 4)$$

où :

H_{coul} : Hamiltonien de la perturbation de Coulomb.

H_{er} : Hamiltonien du système exciton-photon.

$\vec{K}_i$: vecteur d'onde de l'état initial de l'électron.

$\vec{K}_f$: vecteur d'onde de l'état final de l'électron.

$|1s, \vec{K}\rangle$ état 1s de l'exciton de vecteur d'onde $\vec{K}$.

ΔE : différence d'énergie entre l'état initial et l'état intermédiaire.

$M = m_e + m_h$ étant la masse effective de l'exciton, les différents états d'énergie sont :

$$\text{Etat initial : } E_o + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_G + \frac{\hbar^2 K_i^2}{2 m_e}$$

$$\text{Etat intermédiaire : } E_o + E_G + \frac{\hbar^2 K_f^2}{2 m_e}$$

$$\text{Etat final : } h\nu + E_G + \frac{\hbar^2 K_f^2}{2 m_e}$$

La conservation de l'énergie entre l'état initial et l'état final conduit à :

$$\Delta E = E_o - h\nu$$

b) Calcul de l'élément de matrice d'interaction.

L'Hamiltonien du système formé des trois particules (électron et trou de l'exciton + électron libre) s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}} \right) \quad (3, 5)$$

$$\text{où : } r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Si nous tenons compte de l'antisymétrie par rapport aux deux électrons ,
la fonction d'onde de l'état initial non perturbé est :

$$\frac{1}{\sqrt{2}\Omega} \left\{ \exp \left[i (\vec{K} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right] \varphi_{1s}(r_{1h}) - \exp \left[i (\vec{K} \cdot \vec{R}_2 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_1) \right] \varphi_{1s}(r_{2h}) \right\} \quad (3, 6)$$

$$\text{où } \vec{R}_i = \frac{m_e \vec{r}_i + m_h \vec{r}_h}{M} \quad \text{et } \Omega \text{ est le volume du cristal.}$$

Les termes de perturbation sont respectivement $\frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2h}} \right)$ (3, 7) pour
la première partie de la fonction d'onde (3, 6)
et $\frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} \right)$ (3, 8) pour la seconde partie.

La fonction d'onde associée à $\langle 1s, \vec{0} | \langle \vec{K}_f |$ est :

$$\frac{1}{\sqrt{2}\Omega} \left\{ \exp \left[-i (\vec{k}_f \cdot \vec{r}_2) \right] \varphi_{1s}(r_{1h}) - \exp \left[-i (\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1) \right] \varphi_{1s}(r_{2h}) \right\} \quad (3, 9)$$

Les éléments de matrice de (3, 7) et (3, 8) entre les parties correspondantes de
(3, 6) et (3, 9) donnent quatre termes :

I. Répulsion électron électron directe

$$\frac{e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \exp (i \vec{k}_f \cdot \vec{r}_2) \varphi_{1s}(r_{1h}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \exp \left[i (\vec{K} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right] \varphi_{1s}(r_{1h}) \right\rangle \quad (3, 10)$$

II. Répulsion électron électron d'échange

$$- \frac{e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \exp (i \vec{k}_f \cdot \vec{r}_1) \varphi_{1s}(r_{2h}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \exp \left[i (\vec{K} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right] \varphi_{1s}(r_{1h}) \right\rangle \quad (3, 11)$$

III. Attraction électron-trou directe

$$- \frac{e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \exp(i \vec{k}_f \cdot \vec{r}_2) \psi_{1s}(r_{1h}) \left| \frac{1}{r_{2h}} \right| \exp \left[i (\vec{K} \vec{r}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right] \psi_{1s}(r_{1h}) \right\rangle \quad (3,12)$$

IV. Attraction électron-trou d'échange.

$$\frac{e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \exp(i \vec{k}_f \cdot \vec{r}_1) \psi_{1s}(r_{2h}) \left| \frac{1}{r_{2h}} \right| \exp \left[i (\vec{K} \vec{r}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right] \psi_{1s}(r_{1h}) \right\rangle \quad (3, 13)$$

$$\text{En utilisant } \frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_q \frac{1}{q^2} \exp \left\{ i \vec{q} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \right\}$$

et pour une fonction d'onde hydrogénoïde de type 1s, nous pouvons écrire pour $\vec{K}$ suffisamment petit

$$U_{if} \propto \frac{2\pi a_o^2 e^2}{\Omega \epsilon} \left[\frac{m_e - m_h}{M} + (1 + k_i^2 a_o^2)^{-3} \left(\frac{3}{2} - \frac{5}{3} k_i^2 a_o^2 - \frac{k_i^4 a_o^4}{2} \right) \right] \quad (3,14)$$

où la dépendance en $\vec{K}$ du terme d'échange a été négligée.

c) Rate d'émission spontanée.

Si nous incluons les effets de polariton en modifiant le dénominateur d'énergie qui apparaît dans la théorie des perturbations, nous obtenons pour $P(h\nu)$:

$$P_s(h\nu) \propto \frac{N_o n_o |A|^2}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\epsilon} E_o^2} \int d\vec{K} d\vec{k}_i \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{K^2}{M} \beta^3 + \frac{k_i^2}{m_e} \beta_e \right) \right\} \times$$

$$\times |U_{if}|^2 \delta(E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{K}) \quad (3,15)$$

N_o , n_o sont les probabilités d'occupation des excitons et des électrons en bas de bande et A l'élément de matrice optique.

Dans (3,15), nous avons négligé la dépendance en $\vec{K}_i$ de $|U_{if}|^2$ pour $k_i^2 \gg \frac{2m_e}{\hbar^2}$ étant donné la présence du terme $\exp(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2m_e} \beta_e)$.

L'équation (3,14) nous montre que pour $K_i < \frac{K_o}{2} = \frac{1}{2a_o}$, la dépendance en K_i du terme U_{if} peut être négligée.

Donc pour $\frac{2m_e}{\hbar^2 \beta_e} < \frac{K_o^2}{4}$, c'est à dire $k T_e < \frac{E_L}{4}$, nous pouvons prendre $|U_{if}|^2$ constant. Dans (3,15), l'intégration en $\vec{K}_i$ se fait facilement :

$$\int d^3 \vec{k}_i \exp \left\{ - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2 m_e} \beta_e \right\} \delta \left[E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{K} \right] =$$

$$\int d^3 \vec{k}_i \frac{\exp \left(- \frac{\hbar^2 k_i^2}{2 m_e} \beta_e \right)}{\left| \text{grad}_{\vec{k}_i} \left\{ (E_o - h\nu) + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{K} \right\} \right|} \quad (3,16)$$

l'intégration est effectuée sur une surface définie par :

$$E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{K} = 0 \quad (3,17)$$

qui représente un plan $\perp$ à $\vec{K}$.

Si nous prenons $\vec{K}$ parallèle à l'axe O_z , nous obtenons finalement pour (3,16) :

$$\frac{2 \pi m_e^2}{\hbar^4 \beta_e} \frac{1}{K} \exp \left\{ - \frac{m_e \beta_e}{2 \hbar^2 K^2} \left[E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) \right]^2 \right\}$$

Après quelques calculs, $P_s(h\nu)$ peut être mis sous la forme :

$$P_s(h\nu) \propto \frac{N_o n_o}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\epsilon} E_o^2} \frac{1}{\beta_e} \exp \left[\frac{m_h}{2M} \beta_e (E_o - h\nu) \right] \int_0^\infty \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} \exp \left\{ (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \right.$$

(3,18)

$$\left. x \left(t + \frac{1}{t} \right) \right\} dt$$

$$\text{où} \quad \alpha_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left[\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4 m_e M} \right] \quad \alpha_2 = \frac{m_e \beta_e}{2\hbar^2} (E_o - h\nu)^2$$

A l'aide de (16), nous obtenons l'intégrale contenue dans (3,18) et trouvons finalement :

$$P_s(h\nu) \propto \frac{1}{\beta_e^2} \frac{N_o n_o}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\varepsilon} E_o^2} \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} K_1 \left\{ 2 (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \right\} \exp \left[\frac{m_h \beta_e}{2M} (E_o - h\nu) \right] \quad (3,19)$$

$K_1(x)$ est la fonction de Bersel modifiée de troisième espèce du premier ordre. Les résultats numériques relatifs à (3,19) ont été obtenus à l'aide d'un ordinateur.

Nous avons également exprimé N_o et n_o en fonction du nombre total d'excitons et d'électrons et de leur température respective. Nous avons pris, suivant⁶²,
 $m_e = 0,2 m_o$ et $m_h = 1,4 m_o$.

d) Courbe de gain.

Avec l'aide de (3,3), nous calculons la courbe de gain en procédant exactement comme au paragraphe c) et nous obtenons finalement :

$$P_G(h\nu) \propto \frac{n_o}{\beta_e} \frac{1}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\varepsilon} E_o^2} \left[N_o \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} K_1 \left\{ 2 (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \right\} \exp \left[\frac{m_h \beta_e}{2M} (E_o - h\nu) \right] \right. \\ \left. - N_o \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^{1/2} K_1 \left\{ 2 (\beta_1 \beta_2)^{1/2} \right\} \exp \left\{ - \left(1 - \frac{m_h}{2M} \right) \beta_e (E_o - h\nu) \right\} \right. \\ \left. - \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{1/2} K_1 \left\{ 2 (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \right\} \exp \left\{ - \left(1 - \frac{m_h}{2M} \right) \beta_e (E_o - h\nu) \right\} \right] \quad (3,20)$$

Avec : $\alpha_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4m_e M} \right)$ $\alpha_2 = \beta_2 = \gamma_2 = \frac{m_e}{2\hbar^2} \beta_e (E_0 - h\nu)^2$

$$\beta_1 = -\frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4m_e M} + 1 \right)$$

$$\gamma_1 = -\frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{m_h^2}{4m_e M} + 1 \right)$$

(3,20) a été obtenue à l'aide d'un calculateur. Tous ces résultats seront discutés plus tard.

4) Cinétique des raies en fonction de l'exciton.

En tenant compte des deux processus précédents, la cinétique des populations d'électrons et d'excitons peut s'écrire :

$$\frac{dn}{dt} = J - (A + A') n p + \frac{(C + C')}{2} n_{ex}^2 \quad (4, 1)$$

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = A n p - \frac{n_{ex}}{\tau} - (B + B') n n_{ex} - (C + C') n_x^2 \quad (4, 2)$$

n : densité d'électrons, p : densité de trous, n_{ex} : densité d'excitons libres.

Dans la première équation :

J : excitation = création de paires électron-trou.

$(A + A') n p$: recombinaison des paires électron-trou : le terme $A n p$ étant le terme de création des excitons, et le terme $A' n p$ la recombinaison directe, radiative ou non.

$\frac{(C + C')}{2} n_{ex}^2$: nombre de paires électron-trou créées par le processus exciton-exciton.

$\frac{n_{ex}}{\tau}$: recombinaison, radiative ou non, des excitons libres de durée de vie τ .

$(B + B') n n_{\text{ex}}$: recombinaison due aux processus exciton-électron ($B n n_{\text{ex}}$ radiatif et $B' n n_{\text{ex}}$ non radiatif).

$(C + C') n_{\text{ex}}^2$: recombinaison due aux processus exciton-exciton ($C n_{\text{ex}}^2$ radiatif et $C' n_{\text{ex}}^2$ non radiatif).

Tous les coefficients introduits peuvent dépendre largement de la température.

Nous prendrons $n = p$. En régime permanent, $\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{\text{ex}}}{dt} = 0$.

$$\text{Donc } J = (A + A') n^2 - \frac{(C + C')}{2} n_{\text{ex}}^2 \quad (4,3)$$

$$A n^2 = \frac{n_{\text{ex}}}{\tau} + (B + B') n n_{\text{ex}} + (C + C') n_{\text{ex}}^2 \quad (4,4)$$

a) Si l'excitation est faible : les termes en $n n_{\text{ex}}$ et n_{ex}^2 sont négligeables.

$$J = (A + A') n^2$$

$$A n^2 = \frac{n_{\text{ex}}}{\tau} \quad \text{Donc } J = (A + A') n^2 = \frac{A + A'}{A \tau} n_{\text{ex}}.$$

Donc le nombre d'excitons libres est proportionnel à J et la raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$ est proportionnelle à l'excitation, ce qui est bien trouvé expérimentalement.

On a dans ce cas $n_{\text{ex}} = A n^2$. Il est possible de trouver une valeur approximative de A . En effet, τ est la durée de vie des excitons que nous pouvons mesurer par le temps de montée des impulsions de lumière de fluorescence, soit $\tau \approx 5$ ns.

On peut déduire un ordre de grandeur de A par l'analogie entre notre problème et celui de la capture d'un électron par un donneur ionisé dans le silicium, analogie justifiée dans la mesure où les trous dans le CdS sont beaucoup plus lourds que les électrons. Le coefficient correspondant à A vaut, dans le silicium, entre 10^{-6} et 10^{-5} (63).

Donc, $n^2 \approx 10^{14} n_{\text{ex}}$ et par exemple pour $n_{\text{ex}} = 10^{16}$, $n = 10^{15}$, ce qui est très acceptable comme ordre de grandeur. On voit que la valeur du rapport $\frac{n^2}{n_{\text{ex}}}$ est très différente de celle obtenue à l'équilibre thermique.

b) Cas des fortes excitations.

Si le terme $(C + C') n_{\text{ex}}^2$ est prépondérant, il est clair d'après (4,4) que n_{ex} est proportionnel à n . Dans ce cas, (4,3) montre que la queue basse énergie, proportionnelle à $C n_{\text{ex}}^2$, varie comme J et que la raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$, proportionnelle à n_{ex} , varie comme $J^{1/2}$. Les mêmes résultats sont obtenus si le terme $(B + B') n n_{\text{ex}}$ est prépondérant.

Ces dépendances sont en bon accord avec l'expérience, aussi bien pour la raie P attribuée au processus exciton-exciton que pour la raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$.

Dans le cas où nous avons observé un coude dans la cinétique de la raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$ (passage d'une dépendance en J à une dépendance en $J^{1/2}$), ce coude est relié à l'apparition de la raie P.

Nous n'avons pas fait de mesures du rendement radiatif en valeur absolue, et il est difficile de conclure de la simple inspection des spectres de la Fig. 26 si les termes radiatifs B et C sont plus importants que B' et C' à excitation moyenne. Il est possible d'envisager un processus non radiatif de type Auger à deux excitons qui soit efficace : deux excitons s'annihilant en créant une paire électron-trou de forte énergie avec conservation de l'impulsion. Par contre, dans le cas de l'interaction exciton-électron, le processus Auger où l'exciton s'annihile en cédant son énergie à l'électron, ne saurait être efficace, car on ne peut pas conserver l'impulsion.

Ainsi, il est possible que B et B' soient du même ordre de grandeur, alors que C' peut être beaucoup plus grand que C.

Notons finalement que les processus radiatifs semblent être prépondérants à forte excitation et en régime laser. Les équations (4,3) et (4,4) ne sont valables que si l'émission spontanée est prépondérante devant l'émission induite. Dans le cas contraire, il faut y introduire des termes de recombinaison dépendant de la densité de photons dans le système. On peut toujours, par une densité d'excitation donnée, diminuer l'importance de l'émission stimulée par rapport à l'émission spontanée, en réduisant le diamètre du spot d'excitation. Mais le dispositif expérimental ne permet pas de rendre celui-ci inférieur à environ 300μ . Avec cette valeur

minimum du diamètre du spot, l'émission stimulée devient importante pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$, c'est pourquoi nous avons limité l'étude expérimentale des cinétiques à cette valeur de J .

Pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$, l'émission stimulée devient totalement prépondérante, toute la lumière étant pratiquement émise dans le plan de l'échantillon ($I_B \gg I_A$). Il est raisonnable alors de prendre le rendement radiatif égal à 1, et donc les équations (4,3) et (4,4) doivent être modifiées pour tenir compte d'une part de ce que l'énergie des paires électron-trou initiales se retrouve intégralement sous forme lumineuse, et d'autre part de l'influence de la stimulation.

5) Interprétation.

Nous pensons que les trois processus considérés peuvent rendre compte de l'évolution de l'émission spontanée et du gain avec l'excitation.

a) Pour $J < 1 \text{ A/cm}^2$.

Seul le processus Ex - LO fournit du gain. Celui-ci, proportionnel à n_{ex} , est faible (quelques cm^{-1}) et exige de longues cavités pour conduire à l'effet laser. C'est le cas dans les expériences de Kulwsky et Prokhorov⁵⁴. Par contre, dans nos propres expériences⁵¹, les cavités utilisées sont trop courtes pour que le gain sur cette transition puisse compenser les pertes. Un grand intérêt de ce processus est qu'il permet d'atteindre, par l'intermédiaire de la mesure du gain, la densité d'excitons libres en valeur absolue dans le système pour une excitation donnée.

b) Pour $1 \text{ A/cm}^2 < J < 3 \text{ A/cm}^2$.

Le gain sur la raie P devient prépondérant. Le processus d'interaction exciton-exciton décrit au paragraphe (III,2) rend compte de la position de cette raie, de sa forme, de sa cinétique en fonction de J , et de la queue basse énergie qui apparaît dans les spectres de la Fig. 26.

La comparaison entre la forme de la raie expérimentale et celle de la raie théorique à $T = 0$, donnée par (2,6) peut être considérée comme bonne, Fig.32.

Afin de tenir compte de la température finie de la distribution d'excitons, nous avons calculé à l'aide d'un computer les formes de raies (2,7) et (2,8). Par rapport au cas $T = 0$, une augmentation de la température ne modifie pas la pente de la queue basse énergie de la raie, qui reste égale à 0,6 db/meV. La position du maximum est également peu affectée, mais il apparaît un élargissement important de la partie haute énergie. Cette évolution est facile à comprendre. En effet, aux photons émis à basse énergie correspond la formation de paires électron-trou de grande énergie cinétique. Une augmentation de la température n'agit que sur l'énergie cinétique des excitons, de l'ordre de kT , donc négligeable par rapport à celle des paires électron-trou formées. La queue basse énergie est donc indépendante de la température. Par contre, le maximum de la raie P et la queue haute énergie mettent en jeu des paires électron-trou de faible énergie cinétique, non prépondérante devant celle des excitons, d'où une dépendance en fonction de la température. Expérimentalement, cette queue haute énergie est masquée par la raie A dont l'origine est inconnue, et ne peut être mise en évidence.

Le gain dû à ce processus a, comme nous l'avons vu en (III, 2), la même dépendance spectrale que l'émission spontanée. Pour $J = 3 \text{ A/cm}^2$, l'expérience donne $\alpha_{\text{max}}(h\nu) \times l \simeq 3$, et comme $l \neq 0,7 \text{ mm}$, $\alpha \simeq 20 \text{ cm}^{-1}$. Le gain obtenu, proportionnel à n_{ex}^2 , est dans cette gamme d'excitation plus important que celui dû au processus Ex - LO, mais néanmoins exige des diamètres de spot d'excitation assez grands pour être mis en évidence. Nous pensons que ce processus est responsable de l'effet laser sur les cavités de longueur moyenne (quelques centaines de μ).

c) Pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$.

Les effets dans le temps apparaissent. Ils se traduisent essentiellement, comme le montre la Fig. 28, par une variation faible de la pente de la queue basse énergie au cours de l'impulsion et un très grand déplacement du maximum de la courbe de gain. Nous interprétons ces faits expérimentaux comme des manifestations du processus d'interaction exciton-électron.

L'analyse des résultats théoriques obtenus au paragraphe (III, 3) conduit aux résultats suivants :

Emission spontanée.

La forme de raie d'émission spontanée, donnée par (3, 19), a été calculée pour différentes valeurs des paramètres $\beta = \frac{1}{kT}$, $\beta_e = \frac{1}{kT_e}$, n_{ex} (densité d'excitons libres à la température T) et n_{el} (densité d'électrons libres à la température T_e). La forme de la raie, tracée Fig. 33 pour deux séries de valeurs des paramètres, ne dépend que de β et β_e . La pente de la queue haute énergie varie avec β_e seulement, alors que celle de la queue basse énergie est principalement imposée par β , l'action de β_e étant assez faible. On peut vérifier ce dernier résultat sur une expression approchée de cette pente, obtenue en approximant dans (3, 19) la fonction $K_1(x)$ par $\left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} \exp(-x)$ pour $h\nu \ll E_0$.

Il vient alors :

$$P_s(h\nu) \propto \frac{(E_0 - h\nu)^{1/2}}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi}{\epsilon} E_0^2} \exp - \frac{(E_0 - h\nu) \beta_e}{2M} \left\{ \left(4 m_e M \frac{\beta}{\beta_e} + m_h^2 \right)^{1/2} - m_h \right\}$$

La variation en $h\nu$ du terme multipliant l'exponentielle n'est pas très importante, et la pente de la queue basse énergie vaut sensiblement :

$$- 20 \log e \times \frac{\beta_e}{2M} \left\{ \left(4 m_e M \frac{\beta}{\beta_e} + m_h^2 \right)^{1/2} - m_h \right\} \quad \text{en db/meV.}$$

Par exemple pour $\beta_e = \beta$, l'expression ci-dessus donne une pente de $-1,1/kT$ db/meV et pour $kT = 2$ meV, la pente trouvée correspond à celle due au processus exciton-exciton.

Gain.

La forme de la courbe de gain et la position de son maximum dépendent explicitement de la densité d'excitons n_{ex} , de T et de T_e , ainsi que le montre (3, 20). L'amplitude du gain varie beaucoup avec ces trois paramètres et est proportionnelle à la densité d'électrons n. Sur la Fig. 33, on a tracé les courbes de gain A' et B' correspondant aux courbes d'émission spontanée A et B. Une étude systématique

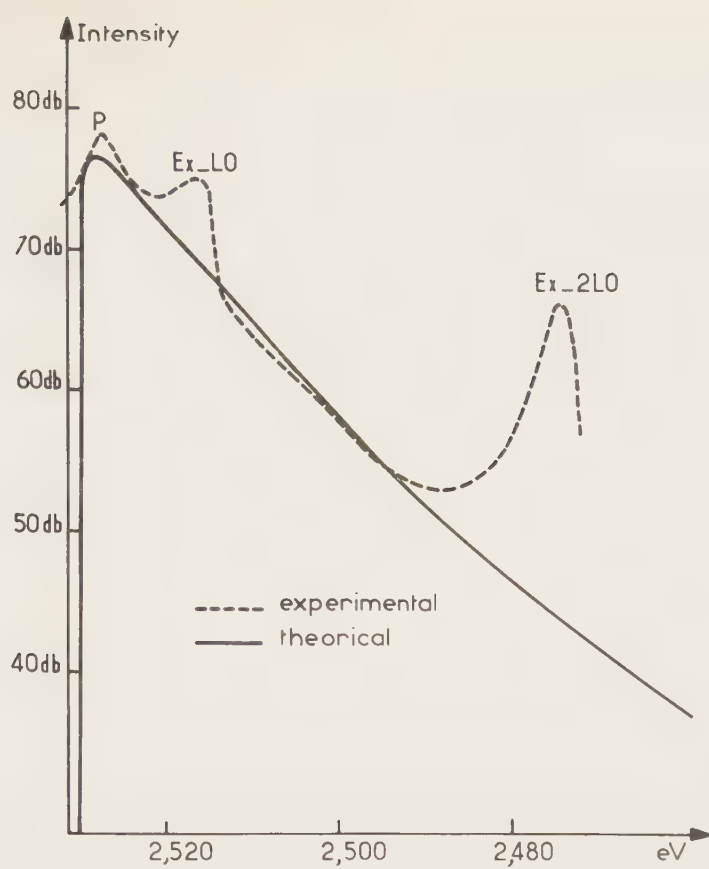


Fig. 32 Forme théorique et expérimentale de la raie P. La forme théorique a été tracée pour $T = 0^{\circ}\text{K}$.

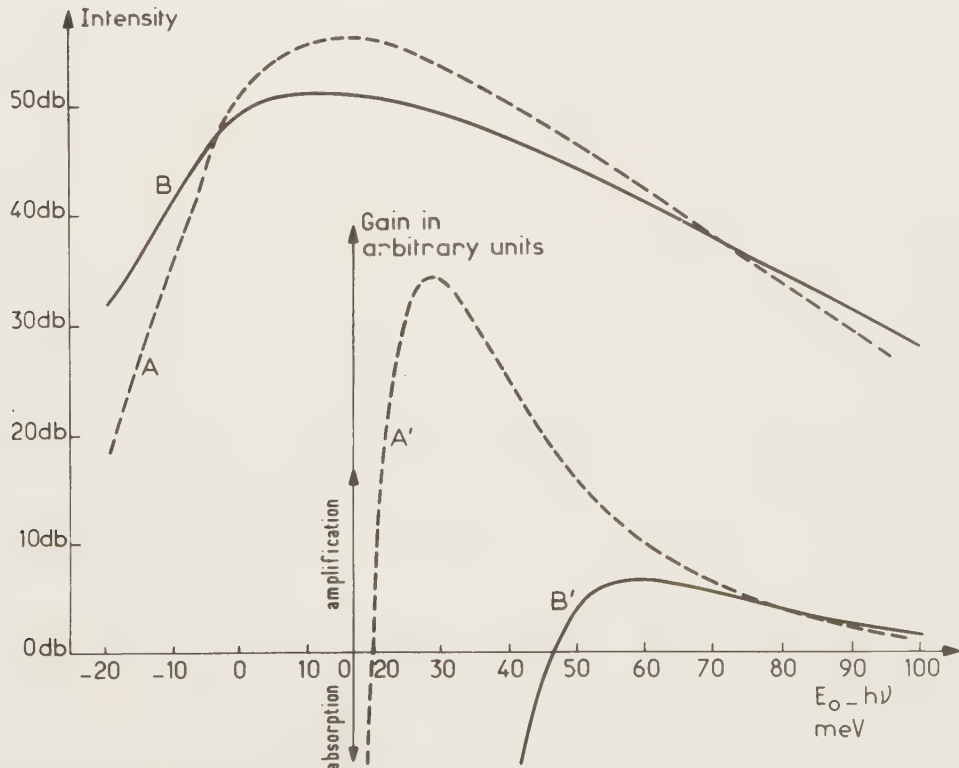


Fig. 33 Formes théoriques des courbes d'émission spontanée et de gain correspondant au processus d'interaction exciton-électron.

A et A' $kT = 3 \text{ meV}$, $kT_e = 4 \text{ meV}$ $n_{\text{ex}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

B et B' $kT = 4 \text{ meV}$, $kT_e = 8 \text{ meV}$ $n_{\text{ex}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

de ces courbes fait apparaître les résultats suivants :

Le maximum de la courbe de gain se déplace très rapidement vers les basses énergies quand T_e croît, quand T croît, et quand n_{ex} diminue. Il peut être déplacé jusqu'à 100 meV pour des températures d'excitons et d'électrons n'excédant pas 77°K.

Nous avons comparé les résultats théoriques et expérimentaux en tenant compte des deux points suivants :

1 - Les phénomènes qui se manifestent dans la partie haute énergie des spectres de la Fig. 28 ($h\nu > 2,520$ eV) sont difficiles à interpréter, car ils peuvent être dus à la superposition de plusieurs processus, parmi lesquels, en plus de ceux précédemment étudiés, on peut ajouter l'interaction exciton-exciton (sans création de paires électron-trou) et l'interaction exciton-trou. Mais il est facile de se persuader qu'à tous ces processus, on peut associer des queues basse énergie de pente $1/kT$, c'est à dire avec l'échelle adoptée pour l'intensité lumineuse $-\frac{20 \log e}{kT}$ en db/meV, soit approximativement dix fois plus que celle associée au processus exciton-électron. Il est donc clair que pour $h\nu < 2,520$ eV, les deux seuls processus qui peuvent intervenir à basse température sont ceux envisagés dans (III, 2) et (III, 3) et que la variation de la pente de la queue basse énergie, qui passe de 0,5 db/meV à 0,3 db/meV quand J passe de 3 A/cm^2 à 10 A/cm^2 ne peut provenir que de processus exciton-électron. Pour cette raison, la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux n'a été faite que pour $h\nu < 2,520$ eV pour l'émission spontanée. Quant aux courbes de gain de la Fig. 7B correspondant à 5 ns et 10 ns, il est difficile de savoir si elles sont dues au processus exciton-exciton ou exciton-électron, aussi n'avons nous tenu compte que des quatre dernières.

2 - La méthode de mesure du gain optique que nous avons exposée au paragraphe II n'est valable en toute rigueur que si l'émission stimulée est faible devant l'émission spontanée. Dans le cas contraire, on ne peut négliger l'influence de la densité de photons sur la désexcitation du système. Si nous considérons une zone pompée de l'échantillon de forme rectangulaire avec un côté très long,

et un coefficient d'amplification $\alpha(h\nu)$ constant dans toute la région excitée, et que nous lui appliquons le traitement du paragraphe III, la densité de photons dus à l'émission induite aux extrémités du rectangle sera très supérieure à celle existant au centre pour $\alpha(h\nu)$ suffisamment grand. Dans le cas où l'émission stimulée est le processus de recombinaison prépondérant, il s'ensuit une répartition inhomogène des populations d'excitons et d'électrons dans l'espace, puisque le pompage est uniformément réparti, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse du gain constant. Ces considérations restent valables pour un spot circulaire.

Pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$, il est donc possible que $\alpha(h\nu)$ varie avec x et le coefficient d'amplification mesuré expérimentalement ne peut plus être interprété simplement. Cependant, si le rendement radiatif est petit devant l'unité pour ces valeurs de J , ce n'est pas l'émission induite, mais les phénomènes non radiatifs qui imposent l'évolution des diverses populations, et la théorie précédente reste valable.

Malgré la limitation ci-dessus, nous avons gardé $\alpha(h\nu)$ constant dans la partie excitée de l'échantillon et nous pouvons, dans ces conditions, rendre compte de la situation expérimentale de la Fig. 28 avec les variations suivantes des paramètres au cours de l'impulsion :

début d'impulsion :	$T = 30^\circ\text{K}$	$T_e = 40^\circ\text{K}$	$n_{\text{ex}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$n_{\text{el}} \text{ cm}^{-3}$
fin d'impulsion :	$T = 40^\circ\text{K}$	$T_e = 80^\circ\text{K}$	$n_{\text{ex}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$3n_{\text{el}} \text{ cm}^{-3}$

Les valeurs de T sont données par les pentes basse énergie de l'émission spontanée, celles de T_e par la position du maximum de la courbe de gain. La valeur constante de n_{ex} est imposée par la constance de l'amplitude de la raie $\text{Ex} - 2\text{LO}$ au cours de l'impulsion. Le passage de n_{el} à $3n_{\text{el}}$ est imposé par l'augmentation de 10 db du niveau de la queue basse énergie de l'émission spontanée entre le début et la fin de l'impulsion. Avec ce choix des paramètres, la Fig. 33B est à relever de 10 db et la Fig 12B' à multiplier par 3. Dans ces conditions, le gain sur la Fig. 27B croît d'un facteur 2 entre 20 ns et 40 ns, alors qu'il décroît d'un facteur 2 sur la Fig. 33. Malgré ce désaccord d'un facteur 4

sur l'amplitude du gain, il est satisfaisant de pouvoir expliquer un grand déplacement de son maximum par une variation aussi faible des températures définissant le système.

Le calcul de (3,20) a été effectué pour $n_{\text{ex}} = 10^{15}, 10^{16}, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons choisi pour rendre compte des résultats expérimentaux $n_{\text{ex}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, car $n_{\text{ex}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ conduit à des déplacements de la courbe de gain insuffisants, et $n_{\text{ex}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a des gains d'amplitude trop faible. De plus, d'après (III,1), nous savons que $n_{\text{ex}} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour $J = 1 \text{ A/cm}^2$. Donc pour $J = 10 \text{ A/cm}^2$, il faut s'attendre à des valeurs de $n_{\text{ex}} > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le calcul précédent conduirait encore à un résultat acceptable pour $n_{\text{ex}} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Dans le cas des très fortes excitations, (4,3) et (4,4) peuvent être écrits:

$$J = A n^2 - \rho_R(n_{\text{ex}}) = R(n_{\text{ex}})$$

où $R(n_{\text{ex}})$ est le nombre total de recombinaisons d'excitons, en incluant la stimulation. $\rho = \frac{1}{2} \frac{R_{\text{ex-ex}}}{R(n_{\text{ex}})}$ tient compte de la partie de $R(n_{\text{ex}})$ qui correspond au processus exciton-exciton. Il est évident que $\rho < \frac{1}{2}$, et donc que $n^2 = \frac{1}{A} (1 + \rho) J$ est toujours croissant avec J tandis que n_{ex} , relié à J par la relation $R(n_{\text{ex}}) = J$, commence à saturer en fonction de J , à cause de la part croissante de l'émission stimulée dans $R(n_{\text{ex}})$. La saturation de n_{ex} intervient probablement pour $J \sim 3 \text{ A/cm}^2$ alors que sa valeur est comprise entre 1 et $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, tandis que n est toujours croissant. Ce fait explique pourquoi le processus exciton-électron devient prépondérant devant le processus exciton-exciton lorsque J augmente.

Une explication de la variation importante de la densité d'électrons et de leur température reste à trouver. Peut-être faut-il considérer la dépendance en température des coefficients introduits dans les équations (4,3) et (4,4) et plus particulièrement le coefficient A . Nous avons l'intention de monter dans notre laboratoire une expérience de conductivité sous excitation qui doit nous fournir des informations sur la densité d'électrons libres et sa variation au cours de l'impulsion.

Les résultats expérimentaux obtenus à 77°K et à haute excitation s'expliquent bien par ce processus. Pour conclure, nous avons mesuré des gains supérieurs à 300 cm^{-1} . Le processus d'interaction exciton-électron est donc responsable de l'effet laser dans les cavités courtes.

CONCLUSION

Nous avons montré que le procédé de pompage par bombardement électronique permet d'obtenir une injection massive de porteurs hors équilibre, et qu'il s'applique bien à l'étude de l'effet laser dans les semiconducteurs.

La thermalisation de ces porteurs à la température du réseau dépend de la durée de vie des paires électron-trou dans le matériau. Si cette durée de vie est longue (cas du Tellure), la distribution des électrons est justiciable de l'approximation du quasi-niveau de Fermi. Dans le cas contraire (InSb), cette approximation n'est plus valable et des "effets dans le temps" liés à la non thermalisation des porteurs apparaissent sur l'impulsion lumineuse émise.

L'étude de la longueur d'onde du rayonnement laser émis par InSb en fonction de la dimension de la cavité satisfait bien à la théorie et donne des informations sur la structure de la bande de valence de ce corps.

Le Sulfure de Cadmium pose des problèmes nouveaux, car les transitions radiatives ont lieu à partir de niveaux d'excitons. Grâce à une nouvelle technique de mesure de la dépendance en énergie du gain optique, nous avons clairement montré que trois processus peuvent conduire à l'effet laser dans ce corps. Le premier, efficace aux excitations moyennes fournit un gain faible et est basé sur l'annihilation radiative d'un exciton libre avec émission d'un phonon LO. Il a de plus l'avantage de nous fournir en valeur absolue la densité d'excitons libres dans le système en fonction de l'excitation.

Le second et le troisième mettent en jeu des effets Auger partiels (interaction exciton-exciton avec ionisation et interaction exciton-électron), ont été étudiés aussi bien expérimentalement que théoriquement et expliquent les résultats obtenus sur le CdS à forte excitation.

Il existe d'autres processus, mis en évidence par divers auteurs^{18,64}, qui paraissent très efficaces pour conduire à l'effet laser car les seuils

d'excitation sont particulièrement bas , mais ceux-ci sont extrinsèques (excitons liés) , et il nous semble que les seuls mécanismes intrinsèques possibles sont ceux que nous avons décrits .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.G. Basov, O.N. Krokhin, Yu Mr Popov, Soviet Phys.JETP 12, 1033 (1961).
- 2 B. Lax, Quantum Electronics, p.428 (Columbia University Press, New York, 1960).
- 3 C. Benoît à la Guillaume et C. Tric, J. de Phys. et le Radium 22, 834 (1961).
- 4 M. Bernard et G. Duraffourg, J. de Phys. et le Radium 22, 836 (1961).
- 5 W.P. Dumke, Phys.Rev. 127, 1559 (1962).
- 6 C. Tric, C. Benoît à la Guillaume et J.M. Debever, C.R.Acad.Sci. 255, 3152 (1962).
- 7 J.M. Debever, Diplôme d'Etudes Supérieures.
- 8 R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.I. Soltys, R.O. Carlson, Phys. Rev. Letters 9, 366 (1962).
- 9 M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill, G. Lasher, Appl.Phys. Letters 1, 62 (1962).
- 10 T.M. Quist, R.J. Keyes, W.E. Krag, B. Lax, McWhorter, R.H. Rediker, H.J. Zeiger, Appl.Phys.Letters 1, 91 (1962).
- 11 N. Holonyak, S.F. Bevacqua, Appl.Phys.Letters 1, 82 (1962).
- 12 I. Melngailis, Appl.Phys.Letters 1, 176 (1963).
- 13 N.G. Basov, Compte-rendus de la 3è conférence internationale d'électronique quantique, Dunod 1963, p.1769.
- 14 M. Bernard et M. Duraffourg, Physica Status Solidi 1, 659 (1961).
- 15 P. Aigrain, Congrès international sur la physique de l'état solide et ses applications à l'électronique et aux télécommunications (Bruxelles 1958).
- 16 D.G. Thomas and J.J. Hopfield, J.Appl.Phys. 33, 11, 3243 (1962).
- 17 C.A. Klein, Physics of Quantum Electronics conference, San Juan, Porto Rico (1965), Mc Graw Hill Editor, p.424.
- 18 C.E. Hurwitz, Appl.Phys.Letters 9, 420 (1966).
- 19 G. Lasher and F. Stern, Phys.Rev. 133, 553 (1964).
- 20 G. Duraffourg, Thèse.
- 21 C. Benoît à la Guillaume et J.M. Debever, Solid State Communications 2, 145 (1964).
- 22 C. Benoît à la Guillaume et J.M. Debever, C.R. Acad.Sci. 259, 2200 (1964).

- 23 C. Chipaux, G. Duraffourg, J. Coudette, J.P. Noblanc et M. Bernard, Communication au Colloque sur la Recombinaison Radiative, Dunod Ed. p.217.
- 24 P. Lavallard, Communication privée.
- 25 C. Benoît à la Guillaume et P. Lavallard, "Symposium on Radiative Recombination, Paris 1964", p.53, Dunod, Paris.
- 26 C. Rigaux et M. Serrero, Solid State Comm. 3, 21 (1965).
- 27 J.S. Blakemore et K.C. Nomura, Phys.Rev. 127, 1024 (1962).
- 28 J. Pehek and Levinstein, Phys.Rev. 140, 576 (1965).
- 29 F.H. Nicoll, Appl.Phys.Letters 10, 69 (1967).
- 30 J.M. Laurant, Communication privée.
- 31 A. Mooradian et H.Y. Fan 148, 873 (1966), Phys.Rev.
- 32 E.O. Kane, J.Phys.Chem.Solids 1, 299 (1957).
- 33 D.M.S. Bagguley, M.L.A. Robinson and R.A. Stradling, Phys.Letters 6, 143 (1963).
- 34 S. Zwerdling, W.H. Kleiner and J.P. Theriault, J.Appl.Phys. 32, 2118 (1961).
- 35 C. Benoît à la Guillaume and P. Lavallard, Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1966, p.288.
- 36 Yu M. Popov, Fiz Toer Tela 6, 2445 (1964), traduction anglaise Soviet.Phys. Solid State 6, 1938 (1965).
- 37 P. Lavallard, Communication privée.
- 38 W.P. Dumke, Symposium on Radiative Recombination, Paris 1964, p.157 Dunod, Paris 1965.
- 39 R.J. Phelan, A.R. Calawa, R.H. Rediker, R.J. Heyes and B. Lax, Appl.Phys. Letters 3, 143 (1963).
- 40 M. Laurant, Communication privée.
- 41 D.C. Reynolds, C.W. Litton and T.C. Collins, Physica Status Solidi, 9 645 (1965) et 12, 3 (1965).
- 42 Y. Toyozawa, Progr.Theoret.Phys., Kyoto 20, 53 (1958).
- 43 R.S. Know, Theory of excitons, Solid State Physics, suppl. n°5.
- 44 R.J. Elliot, H. Haken, Polaron and Excitons, edited by C.G. Kuper and G.D. Whitfield (Oliver and Boyd Editors).
- 45 G. Dresselhaus, J.Phys.Chem.Solids 1, 14 (1956).
- 46 J.J. Hopfield and D.G. Thomas, Phys.Rev. 122, 35 (1961).
- { 47 J.J. Hopfield, Phys.Rev. 112, 1555 (1958).
- { 48 J.J. Hopfield, Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1966, p.77.

- 49 W.C. Tait, D.A. Campbell, J.R. Packard and R.L. Weiher, Proceedings of the International Conference on the II-VI Compounds, Providence (1967), to be published.
- 50 C.H. Henry and J.J. Hopfield, Phys.Rev.Letters 15, 964 (1965).
- 51 C. Benoît à la Guillaume and J.M. Debever, Phys.Stat.Sol. 17, 875 (1966). and C. Benoît à la Guillaume, J.M. Debever and F. Salvan, Proceedings of the International Conference on the II-VI Compounds, Providence (1967), to be published.
- 52 D.G. Thomas et J.J. Hopfield, Phys.Rev. 128, 2135 (1962).
- 53 E. Gross, S. Permogorov and B. Razbirin, J.Phys.Chem.Solids 27, 1647 (1966).
- 54 L.A. Kulsky and A.M. Prokhorov, International Quantum Electronics Conference, Phoenix 1966 I.E.E.E. Journal of Quantum Electronics, Vol.QE 2584 (1966).
- 55 D.G. Thomas, J.J. Hopfield and M. Power, Phys.Rev. 119, 570 (1960).
- 56 B. Segall, Phys.Rev. 150, 734 (1966).
- 57 W.C. Tait, D.A. Campbell, J.R. Packard and R.L. Weiher, Proceedings of the International Conference on the II-VI Compounds, Providence 1967 (to be published).
- 58 J.R. Haynes, Phys.Rev.Letters 17, 860 (1966).
- 59 A.A. Grinberg, N.I. Kramer, A.A. Rogachev and S.M. Ryvkin, Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1966.
- 60 D. Dutton, Phys.Rev. 112, 785 (1958).
- 61 A. Erdelyi ed. Table of Integrals Transforms. Vol. 1, p.146.
- 62 R.R. Sharma and S. Rodriguez, Phys.Rev. 153, 823 (1967).
- 63 M. Loewenstein and A. Honig, Phys.Rev. 144, 781 (1966).
- 64 D.C. Reynolds and P.C. Collins, Proceedings of the International Conference of II-VI Compounds, Providence 1967.

TABLE DES MATIERES

Page 1	<u>Introduction.</u>
3	<u>Chapftre I</u> : Généralités sur le bombardement électronique.
5	Généralités sur les lasers à semiconducteurs.
11	<u>Chapftre II</u> : Dispositif expérimental.
14	<u>Chapftre III</u> : Arseniure d'Indium et antimoniure de Gallium.
17	<u>Chapftre IV</u> : Tellure.
24	<u>Chapftre V</u> : Antimoniure d'Indium.
35	<u>Chapftre VI</u> : Sulfure de Cadmium.
73	<u>Conclusion.</u>
75	<u>Bibliographie.</u>
